




1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

HANDBUCH

DER

PHYSIK

UNTER MITWIRKUNG

VON

PROF. DR. F. AUERBACH-JENA, PROF. DR. F. BRAUN-TÜBINGEN, DR. E. BRODHUN-BERLIN, DR. S. CZAPSKI-JENA, DR. P. DRUDE-GÖTTINGEN, PROF. DR. K. EXNER-WIEN, PROF. DR. W. FEUSSNER-MARBURG, DR. L. GRÄTZ-MÜNCHEN, PROF. DR. H. KAYSER-HANNOVER, PROF. DR. F. MELDE-MARBURG, PROF. DR. A. OBERBECK-GREIFSWALD, PROF. DR. J. PERNET-ZÜRICH, PROF. DR. FR. STENGER-DRESDEN, PROF. DR. K. WAITZ-TÜBINGEN

HERAUSGEGEBEN

VON

Dr. A. WINKELMANN

ORD. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT JENA.

MIT 108 ABBILDUNGEN.

DRITTER BAND. ERSTE ABTHEILUNG.



BRESLAU,
VERLAG VON EDUARD TREWENDT.
1893.

Elektricität und Magnetismus.

Potentialtheorie.

Die Lehre vom Potential hat sich seit Ende des vorigen Jahrhunderts entwickelt, insbesondere durch die Untersuchungen von LAGRANGE[1]), LAPLACE[2]), GAUSS[3]), GREEN[4]) u. A.

Bei der Untersuchung der Kräfte, welche nach dem reciproken Quadrat der Entfernung wirken, also insbesondere bei der NEWTON'schen Attraktion, ferner bei den elektrostatischen und magnetischen Kräften ergab sich, dass diese Kräfte und ihre Componenten sich einfach darstellen lassen durch eine Grösse, die man eben das Potential dieser Kräfte nennt.

I. Definition des Potentials.

Sind m und μ zwei Massentheilchen, die in der Entfernung r von einander sich befinden, so ist nach NEWTON die anziehende Kraft, die von m aus an μ angreift, gleich derjenigen, die von μ aus an m angreift und diese beiden Kräfte haben die Grösse

$$K = k\frac{m\mu}{r^2},$$

worin k eine Constante ist.

Sind andererseits m und μ zwei magnetische Massenpunkte, d. h. die Magnetismusmengen, welche man in zwei magnetischen Massentheilchen sich concentrirt denkt, so ist die magnetische Kraft zwischen ihnen nach COULOMB

$$P = \frac{m\mu}{r^2},$$

und diese Kraft ist eine abstossende, wenn P positiv und eine anziehende, wenn P negativ ist. Die Einheiten der Magnetismusmengen sind so gewählt zu denken, dass für $m = \mu = 1$ und $r = 1$ auch $P = 1$ wird.

Sind m und μ zwei elektrische Punkte, d. h. die Elektricitätsmengen, welche man sich in zwei elektrischen Massentheilchen concentrirt denkt, so gilt für die Kraft zwischen ihnen dasselbe (COULOMB'sche) Gesetz

$$P = \frac{m\mu}{r^2}.$$

---

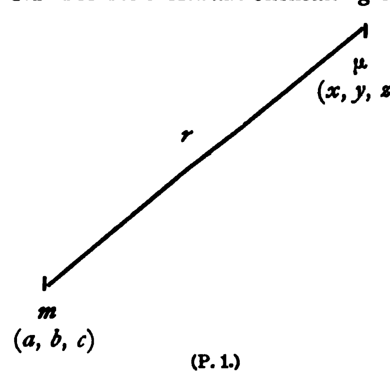
1) LAGRANGE, Remarques générales sur le mouvement de plusieurs corps, qui s'attirent en raison inverse des carrés des distances. Nouveaux Mémoires de l'Académie d. Scienc. de Berlin 1777.

2) LAPLACE, Théorie des attractions des sphéroides etc. 1782.

3) GAUSS, Allgemeine Lehrsätze über die im umgekehrten Quadrat der Entfernung wirkenden Kräfte. GAUSS Werke, Bd. V. Abgedruckt in OSTWALD's Klassiker der exakten Wissenschaften No. 2.

4) GREEN, An Essay on the application of math. analysis to the theories of electricity 1828.

Auch hier ist P eine Abstossungskraft, wenn es positiv ist. Wir können, um Uebereinstimmung in der Bezeichnung hervorzubringen, den Faktor k für die NEWTON'sche Attraktionskraft gleich $-f$ setzen, wo f eine positive Constante ist und die NEWTON'sche Kraft dann stets negativ rechnen, indem das positive Zeichen eine Abstossungskraft anzeigt. Dann ist in jedem Falle



(P. 1.)

$$K = f\frac{m\mu}{r^2}$$

und K ist eine Abstossungskraft, wenn f positiv ist, und f ist gleich 1 bei magnetischen und elektrischen Massen, gleich $-k$ bei ponderablen Massen.

Die Kraft K wirkt in jedem Falle in der Richtung r der Verbindungslinie. Wenn ein beliebiges rechtwinkliges Coordinatensystem der xyz eingeführt wird, in welchem der Punkt μ die Coordinaten xyz, der Punkt m die Coordinaten abc habe, so ist (Fig. 1).

$$r = \sqrt{(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2},$$

und die Kraft K, die von m aus am Punkt μ angreift, sucht die Coordinaten von μ zu vergrössern und hat die Componenten in Richtung der drei Axen

$$X = K\cos(r, x)$$
$$Y = K\cos(r, y)$$
$$Z = K\cos(r, z),$$

wo (r, x), (r, y), (r, z) die Winkel bedeuten, welche die Linie r mit den 3 Coordinatenaxen bildet.

Da $\cos(rx) = \frac{x-a}{r}$, $\cos(r, y) = \frac{y-b}{r}$, $\cos(r, z) = \frac{z-c}{r}$ ist, so ist

$$X = f\frac{m\mu}{r^2}\,\frac{x-a}{r}; \qquad Y = f\frac{m\mu}{r^2}\,\frac{y-b}{r}; \qquad Z = f\frac{m\mu}{r^2}\,\frac{z-c}{r}.$$

Nun ist aber

$$\frac{x-a}{r^3} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{r}\right); \qquad \frac{y-b}{r^3} = -\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{1}{r}\right); \qquad \frac{z-c}{r^3} = -\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{r}\right),$$

also ist

$$X = -\mu\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{fm}{r}\right)$$
$$Y = -\mu\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{fm}{r}\right)$$
$$Z = -\mu\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{fm}{r}\right).$$

Die drei Componenten der Kraft, die am Punkt μ (xyz) angreift, sind also die negativen Differentialquotienten einer Funktion nach den drei Coordinaten dieses Punktes. Entsprechend sind die Componenten der Kraft, die am Punkte m angreift

$$A = -X = -m\frac{\partial}{\partial a}\left(\frac{f\mu}{r}\right)$$
$$B = -Y = -m\frac{\partial}{\partial b}\left(\frac{f\mu}{r}\right)$$
$$C = -Z = -m\frac{\partial}{\partial c}\left(\frac{f\mu}{r}\right).$$

Die Funktion, deren negative Differentialquotienten die Kraftcomponenten sind, bezogen auf die Einheit der Masse des angegriffenen Punktes, nennt man das **Potential** der Kraft. Zuweilen unterscheidet man zwischen **Potentialfunktion** und **Potential** und nennt Potential diejenige Funktion, deren negative Differentialquotienten die Kraftcomponenten an irgend einem angegriffenen Punkt angeben, während man unter Potentialfunktion das Potential versteht, wenn der angegriffene Punkt die Masse (oder Magnetismusmenge oder Elektricitätsmenge) 1 hat. Also

$$U = \frac{fm}{r}$$

ist das Potential der Kraft, die vom Punkte m ausgeht und am Punkt μ angreift und es ist

$$X = -\mu \frac{\partial U}{\partial x} \quad Y = -\mu \frac{\partial U}{\partial y} \quad Z = -\mu \frac{\partial U}{\partial z}.$$

Dieser Ausdruck lässt sich sofort erweitern. Sind nämlich eine Reihe getrennter anziehender Punkte vorhanden mit den Massen $m_1 m_2 m_3$ und den Coordinaten $a_1 b_1 c_1$, $a_2 b_2 c_2$, $a_3 b_3 c_3$ u. s. w. und wirken diese alle nach dem angeführten Gesetz auf einen Punkt μ mit den Coordinaten xyz, so sind erstens die Entfernungen der einzelnen Punkte von μ.

$$r_1 = \sqrt{(x-a_1)^2 + (y-b_1)^2 + (z-c_1)^2}$$
$$r_2 = \sqrt{(x-a_2)^2 + (y-b_2)^2 + (z-c_2)^2}$$
$$r_3 = \sqrt{(x-a_3)^2 + (y-b_3)^2 + (z-c_3)^2}$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

und es ist entsprechend dem früheren

$$X = -\mu \frac{\partial}{\partial x} f\left(\frac{m_1}{r_1} + \frac{m_2}{r_2} + \frac{m_3}{r_3} + \ldots\right)$$
$$Y = -\mu \frac{\partial}{\partial y} f\left(\frac{m_1}{r_1} + \frac{m_2}{r_2} + \frac{m_3}{r_3} + \ldots\right)$$
$$Z = -\mu \frac{\partial}{\partial z} f\left(\frac{m_1}{r_1} + \frac{m_2}{r_2} + \frac{m_3}{r_2} + \ldots\right).$$

Sind also n solche anziehende Punkte vorhanden und setzt man

$$U = f\left(\frac{m_1}{r_1} + \frac{m_2}{r_2} + \frac{m_3}{r_3} + \ldots\right) = \sum_{i=1}^{i=n} f\frac{m_i}{r_i},$$

so ist

$$X = -\mu \frac{\partial U}{\partial x} \quad Y = -\mu \frac{\partial U}{\partial y} \quad Z = -\mu \frac{\partial U}{\partial z}.$$

Die Grösse U, welche von den als fest angenommenen Coordinaten $a_i b_i c_i$ und den variablen Coordinaten xyz abhängt, nennt man wieder das Potential der Kräfte, welche am Punkte μ angreifen.

Man sieht ohne Weiteres, dass die Kraftcomponente nach irgend welcher Richtung s dargestellt wird durch

$$S = -\mu \frac{\partial U}{\partial s}.$$

So lange der Punkt μ nicht mit einem der Punkte m_i zusammenfällt, sind alle r_i von Null verschieden und daher hat U einen endlichen Werth. Fällt aber der Punkt μ mit einem der Punkte m_i z. B. mit m_g zusammen, d. h. sucht man das Potential des Systemes auf einen Punkt des Systemes selbst, so wird $r_g = 0$ und daher das Glied $\frac{m_g}{r_g}$ in dem Ausdruck des Potentials unendlich gross,

falls m_g nicht selbst unendlich klein von derselben oder höheren Ordnung ist, als r_g.

Wenn man nun von der Abstraktion der materiellen Punkte übergeht zu wirklichen Kraft ausübenden Körpern, so ist bei diesen ja die Dichtigkeit der Masse stets endlich, d. h. in einem unendlich kleinen Volumen des Körpers ist auch blos eine unendlich kleine Masse enthalten. Es sei abc ein beliebiger Punkt eines Körpers K, und es sei an diesem Punkte ein unendlich kleines Parallelepiped construirt mit den Seiten da, db, dc, so ist dessen Volumen $da\,db\,dc$, und wenn ρ die Dichtigkeit des Körpers ist, so ist die Masse dm in diesem Volumenelement

$$dm = \rho\, da\, db\, dc.$$

Dabei kann die Dichtigkeit ρ in jedem Punkte des Körpers einen andern Werth haben, oder sie kann auch constant sein. In letzterem Falle nennt man den Körper **homogen**. Ist nun wieder μ der Punkt, auf den der Körper mit Kräften wirkt, die eben berechnet werden sollen, so ist die Entfernung des obigen Volumenelementes von diesem Punkte

$$r = \sqrt{(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2}$$

und es ist das Potential dieser Volumenelemente an der Stelle xyz

$$dU = \frac{dm}{r} = \rho\,\frac{da\,db\,dc}{r}.$$

Indem wir diesen Ausdruck für alle Punkte abc des Körpers bilden, d. h. über den ganzen Körper integriren, erhalten wir das Potential des ganzen Körpers

$$U = \iiint\limits_K \frac{\rho\, da\, db\, dc}{\sqrt{(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2}}.$$

Für die Integration ist xyz constant, blos abc variabel. Hat man integrirt, so erhält man für U eine Funktion von xyz, welche noch abhängt von der Form und Dichtigkeitsvertheilung des Körpers.

Einfacher geschrieben lautet der obige Ausdruck, wenn man unter $d\tau$ ein Volumenelement des Körpers K und unter r dessen Abstand von dem angegriffenen Punkt versteht

$$U = \int\limits_K \frac{\rho\, d\tau}{r}.$$

Die Kraftcomponenten am Punkte $\mu\,(xyz)$ sind wieder

$$X = -\mu\,\frac{\partial U}{\partial x} \qquad Y = -\mu\,\frac{\partial U}{\partial y} \qquad Z = -\mu\,\frac{\partial U}{\partial z}.$$

Das Potential bleibt endlich, auch wenn man einen Punkt des Körpers selbst als den angegriffenen betrachtet. Denn es wird zwar dann in der Summe, die das Potential darstellt, ein r gleich Null, nämlich dasjenige, das von dem angegriffenen Punkt selbst herrührt, aber da die Masse in diesem Punkt unendlich klein ist und zwar von der dritten Ordnung $(\rho\, da\, db\, dc)$, so bleibt $\frac{\rho\, da\, db\, dc}{r}$ selbst gleich Null. Auch die Kraftcomponenten XYZ bleiben endlich, selbst für einen Punkt μ im Innern des Körpers. Denn es ist z. B.

$$X = -\mu \int \rho\, d\tau\, \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} = +\mu \int \frac{\rho\, d\tau}{r^2}\,\frac{(x-a)}{r}.$$

Da nun $\frac{x-a}{r}$ den Cosinus des Winkels (r, x) vorstellt, also endlich ist und

$\frac{\rho d\tau}{r^2}$ gleich 0 bleibt auch für $r = 0$, weil $d\tau$ unendlich klein von der dritten Ordnung ist, so bleibt auch XYZ endlich, d. h. die Kraft, mit der ein solcher mit Masse erfüllter Körper auf einen seiner eigenen Punkte einwirkt, ist endlich.

Das Potential war bisher eingeführt nur für die NEWTON'sche oder COULOMB-sche Kraft: $\frac{f m \mu}{r^2}$ und definirt als diejenige Grösse, deren negativer Differentialquotient nach irgend einer Richtung gleich der Kraftcomponente nach dieser Richtung ist. Wir können diese Definition erweitern und sagen: Jede Kraft hat ein Potential, wenn sich ihre Componenten nach 3 Coordinatenrichtungen darstellen lassen als die Differentialquotienten einer Funktion nach diesen Richtungen. Also immer wenn — für die Einheit der Masse der angegriffenen Punkte —

$$X = -\frac{\partial U}{\partial x}, \quad Y = -\frac{\partial U}{\partial y}, \quad Z = -\frac{\partial U}{\partial z}$$

ist, hat die Kraft ein Potential, auch wenn die Kraft nicht die NEWTON'sche oder COULOMB'sche ist. Man kann daraus ersehen, dass stets, wenn eine Kraft zwischen zwei Punkten nur abhängt von der Entfernung zwischen ihnen und in der Richtung der Verbindungslinie wirkt — aber sonst eine ganz beliebige Funktion der Entfernung ist — dass dann die Kraft ein Potential hat. Denn es sei die Kraft, $K = \varphi(r)$, wo

$$r = \sqrt{(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2}$$

und φ eine ganz beliebige Funktion ist. Dann ist

$$X = \varphi(r)\frac{x-a}{r} \qquad Y = \varphi(r)\frac{y-b}{r} \qquad Z = \varphi(r)\frac{z-c}{r},$$

also

$$X = \varphi(r)\frac{\partial r}{\partial x} \qquad Y = \varphi(r)\frac{\partial r}{\partial y} \qquad Z = \varphi(r)\frac{\partial r}{\partial z}.$$

Setzt man nun $U = -\int \varphi(r)\,dr$, so ist

$$\frac{dU}{dr} = -\varphi(r),$$

also

$$X = -\frac{dU}{dr}\frac{\partial r}{\partial x}, \quad Y = -\frac{dU}{dr}\frac{\partial r}{\partial y}, \quad Z = -\frac{dU}{dr}\frac{\partial r}{\partial z}$$

also

$$X = -\frac{\partial U}{\partial x}, \quad Y = -\frac{\partial U}{\partial y}, \quad Z = -\frac{\partial U}{\partial z}.$$

Das Potential dieser Kraft ist also $U = -\int \varphi(r)\,dr$. Solche Kräfte, die in der Verbindungslinie zwischen zwei Punkten wirken und deren Grösse nur von der Entfernung abhängen, nennt man Centralkräfte. Centralkräfte aller Art haben also ein Potential.

Das oben definirte Potential, welches für die allgemeine Attraktion und die magnetischen und elektrischen Kräfte gilt, nennt man speciell das NEWTON'sche Potential.

Man kann für das Potential noch eine andere Definition geben. Wenn eine Kraft K einen Punkt verschiebt um die Strecke ds, welche mit der Richtung der Kraft den Winkel ε bildet, so ist die Elementararbeit δA, welche die Kraft leistet, definirt durch

$$\delta A = K\,ds\cos\varepsilon.$$

Wenn nun die Winkel, welche K mit drei Axen der xyz bildet, mit $\alpha\beta\gamma$, diejenigen, welche ds mit den 3 Axen bildet, mit lmn bezeichnet werden, so ist

$$\cos\varepsilon = \cos\alpha\cos l + \cos\beta\cos m + \cos\gamma\cos n.$$

Ferner ist aber $K \cos \alpha = X$, $K \cos \beta = Y$, $K \cos \gamma = Z$ und $ds \cos l = dx$, $ds \cos m = dy$, $ds \cos n = dz$, also auch

$$\delta A = X dx + Y dy + Z dz.$$

Haben nun die Kräfte ein Potential U, so ist

$$\delta A = -\left(\frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy + \frac{\partial U}{\partial z} dz\right) = -dU$$

also die Elementararbeit der Kraft (aut unendlich kleinem Wege) ist gleich der Abnahme des Potentials.

Führen wir unsern Punkt von irgend einer Stelle 1 nach einer Stelle 2, um endliche Strecken fort, so ist die Arbeit, die die Kraft dabei leistet

$$A = -\int_1^2 dU = U_1 - U_2.$$

Diese Arbeit hängt also nur von den Endpunkten 1 und 2 der Verschiebung, gar nicht von dem Wege zwischen 1 und 2 ab.

Die Arbeit, welche man gegen die Kraft leisten muss, um den Punkt von 1 nach 2 zu bringen ist

$$W = U_2 - U_1.$$

Wenn wir nun als 1 einen festen Punkt Z, als Ausgangspunkt, annehmen, in dem das Potential constant $= C$ ist und für 2 irgend einen beliebigen Punkt xyz nehmen, so wird

$$W + C = U.$$

Diese Gleichung besagt: Das Potential U an irgend einer Stelle xyz ist bis auf eine Constante gleich der Arbeit, welche man gegen die Kräfte des Systemes leisten muss, um den Angriffspunkt von einem fest gewählten Ausgangspunkt bis an die betrachtete Stelle zu bringen, oder es ist gleich der Arbeit, welche die Kräfte des Systemes leisten, um den Angriffspunkt von der betrachteten Stelle aus bis zu einem fest gewählten Punkt Z zu bringen.

Ist an der Ausgangsstelle das Potential Null, so giebt diese Arbeit direkt das Potential.

Für die NEWTON'sche und COULOMB'sche Kraft wählt man als Ausgangspunkt zweckmässig einen unendlich entfernten Punkt, weil für diesen alle $r = \infty$, also $C = 0$ wird.

Handelt es sich um die Erdschwere, welche vertikal abwärts wirkt, so ist, wenn die z-Axe vertikal nach oben geht

$$X = 0 \quad Y = 0 \quad Z = -g.$$

Das Potential also $U = gz$.

Als Ausgangspunkt wird man hier einen Punkt an der Erdoberfläche nehmen, für welchen $z = 0$ also $U = 0$ ist, es ist also das Potential der Erdschwere in einer Höhe z über dem Erdboden gleich der Arbeit, welche man gegen die Schwere leisten muss, um die Einheit der Masse vom Erdboden bis zur Höhe z zu bringen.

II. Eigenschaften des NEWTON'schen Raumpotentials.

Das Potential eines Systemes von kraftäussernden Punkten hat an jeder Stelle des Raumes also einen bestimmten Werth, U ist eine Funktion von xyz. Alle diejenigen Punkte, an welchen U denselben Werth hat, liegen auf einer Fläche, deren Gleichung eben ist

$$U(xyz) = const.$$

Jede solche Fläche nennt man eine **Fläche gleichen Potentials** oder **Niveaufläche**. Wenn man die ganze Kraft K, die an irgend einem Punkte angreift, zerlegt in Componenten nach den drei Richtungen, von denen die eine die

Normale N der Niveaufläche ist, die durch den Punkt xyz geht, die beiden andern s_1 und s_2 also in der Niveaufläche liegen, so sind diese Kraftcomponenten resp. gleich

$$-\frac{\partial U}{\partial N}, \quad -\frac{\partial U}{\partial s_1}, \quad -\frac{\partial U}{\partial s_2}.$$

In der Niveaufläche ist aber U constant, also $\frac{\partial U}{\partial s_1} = 0$, $\frac{\partial U}{\partial s_2} = 0$, folglich ist

$$-\frac{\partial U}{\partial N} = K.$$

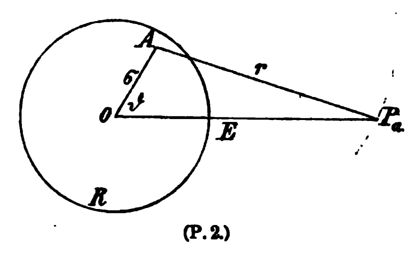
Die Kraft, die an einem Punkte angreift, hat die Richtung der Normalen der Niveaufläche, die durch diesen Punkt geht und ihre Grösse ist $-\frac{\partial U}{\partial N}$.

Denkt man sich lauter Linien gezogen, welche die ganze Schaar von Niveauflächen senkrecht schneiden, so giebt die Richtung dieser Linien also in jedem Punkte die Richtung der wirkenden Kraft an. Man nennt deswegen diese Linien die Kraftlinien des Systems.

Diese Sätze gelten allgemein für jedes Potential, nicht blos für das der Newton'schen Kräfte.

Wir berechnen wegen des Folgenden das Potential einer mit Masse homogen erfüllten Kugel vom Radius R auf einen Punkt $P(xyz)$, wobei wir zu unterscheiden haben, ob dieser Punkt ein äusserer P_a oder ein innerer P_i ist. In jedem Falle ist

$$U = \rho \int \frac{d\tau}{r},$$



(F. 2.)

wo ρ die constante Dichtigkeit ist, und die Integration auszudehnen ist über alle Punkte der Kugel. Führen wir Polarcoordinaten ein (Fig. 2), indem wir die Linie OP_a als Axe des Systems annehmen und bezeichnen wir den variablen Radius Vektor OA mit σ, mit φ die geographische Länge und mit ϑ das Complement der geographischen Breite, d. h. den Winkel P_aOA, endlich die Entfernung des angegriffenen Punktes P_a vom Mittelpunkt der Kugel mit E, so ist

$$d\tau = \sigma^2\, d\sigma \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$$
$$r^2 = E^2 + \sigma^2 - 2E\sigma\cos\vartheta$$

und

$$U = \rho \int_0^R\int_0^\pi\int_0^{2\pi} \frac{\sigma^2 d\sigma \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi}{\sqrt{E^2+\sigma^2-2E\sigma\cos\vartheta}} = 2\pi\rho \int_0^R\int_0^\pi \frac{\sigma^2\, d\sigma \sin\vartheta d\vartheta}{\sqrt{E^2+\sigma^2-2E\sigma\cos\vartheta}}.$$

Nun ist, wenn man sich auf eine Kugelschale vom Radius σ und der Dicke $d\sigma$ beschränkt nur ϑ variabel mit r, also

$$r\,dr = +E\sigma\sin\vartheta\, d\vartheta,$$

und es ist bei einem Punkte ganz ausserhalb der Kugel für $\vartheta = 0$ $r = E - \sigma$, für $\vartheta = \pi$ $r = E + \sigma$, also

$$U_a = \frac{2\pi\rho}{E}\int_0^R\int_{E-\sigma}^{E+\sigma} \frac{\sigma^2 d\sigma}{\sigma}\frac{r\,dr}{r} = \frac{4\pi\rho}{E}\int_0^R \sigma^2\, d\sigma = \frac{4\pi}{3}\frac{\rho R^3}{E}.$$

Da $\frac{4\pi}{3}\rho R^3$ gleich der Masse M der Kugel ist, so ist

$$U = \frac{M}{E} = \frac{M}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}.$$

Wäre der Körper eine Hohlkugel von den Radien R_2 und R_1 ($R_2 > R_1$), so wäre

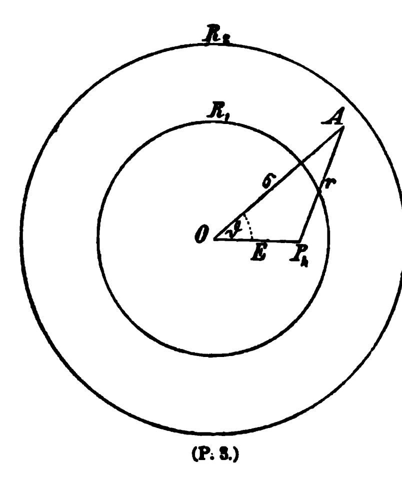
$$U = \frac{4\pi\rho}{E}\int_{R_1}^{R_2}\sigma^2 d\sigma = \frac{4\pi}{3}\frac{\rho(R_2^3 - R_1^3)}{E} = \frac{M}{E}.$$

Wenn aber der Punkt P_k in dem Hohlraum der Hohlkugel liegt (Fig. 3), so ist für $\vartheta = 0$, $r = \sigma - E$, für $\vartheta = \pi$, $r = \sigma + E$, also

$$U_k = \frac{2\pi\rho}{E}\int_{R_1}^{R_2}\int_{\sigma-E}^{\sigma+E}\frac{\sigma^2 d\sigma}{\sigma}\frac{r\,dr}{r} = 4\pi\rho\int_0^R \sigma d\sigma = 2\pi\rho\,(R_2^2 - R_1^2).$$

Das Potential aller Punkte des Hohlraums ist also das gleiche.

Für einen Punkt P_i im Innern der Masse einer Vollkugel mit der Entfernung E vom Kugelmittelpunkt, finden wir das Potential, indem wir die Kugel in 2 Theile zerlegen dadurch, dass wir mit dem Radius E eine Kugel um den Mittelpunkt o legen. Dann liegt P_i für die innere Kugel (vom Radius E) ausserhalb, das Potential dieser Kugel ist also



(F. 3.)

$$U_1 = \frac{4\pi}{3}\frac{\rho}{E}E^3 = \frac{4\pi}{3}\rho E^2.$$

Für die übrig bleibende Hohlkugel von den Radien R und E ($R > E$) ist der Punkt P_i ein Punkt im Hohlraum, also ist das Potential dieses Theils

$$U_2 = 2\pi\rho(R^2 - E^2),$$

das gesammte Potential U_i ist daher

$$U_i = U_1 + U_2 = 2\pi\rho R^2 - \frac{2\pi\rho}{3}E^2.$$

Gehen wir zurück zu dem Potential eines Körpers K mit variabler Dichtigkeit ρ, also

$$U = \int_K \frac{\rho\, d\tau}{\sqrt{(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2}},$$

so können wir für dieses Potential leicht eine Differentialgleichung bilden. Untersuchen wir nämlich die zweiten Differentialquotienten von U nach xyz erst für einen angegriffenen Punkt, der ausserhalb des Körpers liegt. Es ist dann r niemals Null und wir haben

$$\frac{\partial U}{\partial x} = -\int\frac{\rho\, d\tau}{r^2}\frac{(x-a)}{r},$$

also

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = -\int\frac{\rho\, d\tau}{r^3} + 3\int\frac{\rho\, d\tau}{r^4}\frac{(x-a)^2}{r},$$

ebenso

$$\frac{\partial^2 U}{\partial y^2} = -\int\frac{\rho\, d\tau}{r^3} + 3\int\frac{\rho\, d\tau}{r^4}\frac{(y-b)^2}{r}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = -\int\frac{\rho\, d\tau}{r^3} + 3\int\frac{\rho\, d\tau}{r^4}\frac{(z-c)^2}{r}.$$

Durch Addition ergiebt sich

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = 0$$

oder abgekürzt geschrieben $\Delta U = 0$.

Das ist die Differentialgleichung des NEWTON'schen Potentials für einen ausserhalb der wirkenden Masse liegenden Punkt. Man nennt sie die LAPLACE-sche Gleichung. Für einen innerhalb der Masse liegenden Punkt wird $r = 0$ und man muss desshalb untersuchen, ob nicht die Grössen $\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}$ u. s. w. andere Werthe bekommen.

Es sei A die Stelle des Körpers K, für welche ΔU bestimmt werden soll. Man kann den Körper in 2 Thle. K_1 und K_2 sich getheilt denken, indem man um A mit einem beliebig grossen oder kleinem Radius R eine Kugel beschreibt. K_1 sei der Theil des Körpers ausserhalb der Kugel, K_2 die Kugel, U_1 und U_2 die Potentiale, die von K_1 und K_2 herrühren. Es ist dann U_1 und seine Differentialquotienten stets endlich, weil A endlich von allen Punkten entfernt ist. Nur in U_2 könnten Unstetigkeiten vorkommen. Es ist auch

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2$$

und $\Delta U_1 = 0$, weil A für K_1 ein äusserer Punkt ist, also bleibt

$$\Delta U = \Delta U_2.$$

Nun ist U_2 das Potential einer Kugel auf einen inneren Punkt, nämlich auf ihren Mittelpunkt und es ist also, wenn wir die Kugel so klein annehmen, dass wir die Dichtigkeit in ihr als constant ansehen können:

$$U_2 = 2\pi\rho R^2 - \frac{2\pi\rho}{3} E^2,$$

also

$$\frac{\partial U_2}{\partial x} = -\frac{4\pi\rho}{3} x, \qquad \frac{\partial U_2}{\partial y} = -\frac{4\pi\rho}{3} y, \qquad \frac{\partial U_2}{\partial z} = -\frac{4\pi\rho}{3} z,$$

$$\frac{\partial^2 U_2}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 U_2}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 U_2}{\partial z^2} = -\frac{4\pi\rho}{3},$$

also

$$\Delta U_2 = -4\pi\rho.$$

Daher haben wir für einen Punkt innerhalb der wirkenden Masse

$$\Delta U = -4\pi\rho.$$

Diese Gleichung nennt man die POISSON'sche Gleichung. Wenn man also für jeden Punkt des Raumes das Potential U kennt als Function von $x\,y\,z$, ohne zu wissen, wie die Massen vertheilt sind, von denen es herrührt, so findet man durch Bildung der Operation Δ umgekehrt die Dichtigkeit an jedem Punkte des Raumes. Da, wo keine wirkenden Massen sind, ist $\Delta U = 0$, also auch die Dichtigkeit $= 0$, da, wo wirkende Massen vorhanden sind, ist $\rho = -\frac{1}{4\pi}\Delta U$.

Diese Beziehung gilt aber nicht für jedes beliebige Potential, sondern nur für das NEWTON'sche Potential, d. h. für Kräfte, die umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung wirken.

Aus der Differentialgleichung $\Delta U = -4\pi\rho$ lässt sich umgekehrt, indem man sie integrirt, das Potential für jeden Punkt finden. Dabei ist nur zu bemerken, dass U selbst gleich 0 wird für $r = \infty$ und diese Bedingung ist jeder Lösung der Gleichung $\Delta U = -4\pi\rho$ aufzulegen. Ferner aber ist für einen unendlich entfernten Punkt zwar $U_\infty = 0$, aber

$$U_\infty r_\infty = \int \rho\, dt = M,$$

wo M die Masse des Körpers, von dem die Kräfte ausgehen, ist. Diese Gleichung dient oft zur Bestimmung von Integrationsconstanten.

Dass man aus der Gleichung $\Delta U = -4\pi\rho$ die Werthe des Potentials selbst finden kann, soll für das Beispiel einer homogenen Kugel gezeigt werden. Bei dieser kann das Potential an jedem Punkt ausserhalb oder innerhalb nur von dem Radiusvektor E abhängen, der vom Mittelpunkt der Kugel aus gezogen ist, die Niveauflächen müssen Kugelflächen sein. Es hängt also U nicht von xyz, sondern nur von $E = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ ab. Daher ist

$$\Delta U = \frac{d^2 U}{dE^2} + \frac{2}{E}\frac{dU}{dE} = \frac{1}{E^2}\frac{d}{dE}\left(E^2 \frac{dU}{dE}\right)$$

Für einen äusseren Punkt ist also

$$\Delta U = 0, \quad \text{d. h.} \quad \frac{d}{dE}\left(E^2 \frac{dU}{dE}\right) = 0,$$

also

$$E^2 \frac{dU}{dE} = C, \qquad U = -\frac{C}{E} + D,$$

worin C und D Integrationsconstanten sind. Da $U_\infty E_\infty = M$ sein muss, so folgt $D = 0$, $-C = M$, also

$$U = \frac{M}{E},$$

wie oben abgeleitet.

Für einen inneren Punkt ist

$$\frac{d}{dE}\left(E^2 \frac{dU}{dE}\right) = -4\pi\rho E^2, \quad \text{also} \quad E^2 \frac{dU}{dE} = C - \frac{4\pi\rho}{3} E^3.$$

Wendet man diesen Ausdruck für $E = 0$ an, so ergiebt sich $C = 0$, also

$$\frac{dU}{dE} = -\frac{4\pi\rho}{3} E,$$

mithin

$$U = D - \frac{2\pi\rho}{3} E^2.$$

D ist eine Constante, die in unserer früheren Betrachtung gleich $2\pi\rho R^2$ gefunden wurde.

In derselben Weise lassen sich durch Umformung des Ausdrucks ΔU in Cylinder-, Kugel-, elliptische Coordinaten u. s. w. die Werthe des Potentials für homogene und inhomogene Kugeln, Cylinder, Ellipsoïde finden.

Es möge nur das Potential eines homogenen Ellipsoids angeführt, nicht abgeleitet werden. Das Ellipsoid habe die Gleichung

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1.$$

Dann ist

$$U = N - Ax^2 - By^2 - Cz^2,$$

worin die Grössen N, A, B, C für einen äusseren und einen inneren Punkt je durch bestimmte Integrale definirt sind. Es ist nämlich für einen inneren Punkt

$$N_i = \pi abc \int_0^\infty \frac{d\lambda}{\sqrt{(a^2+\lambda)(b^2+\lambda)(c^2+\lambda)}}$$

$$A_i = \pi abc \int_0^\infty \frac{d\lambda}{(a^2+\lambda)\sqrt{(a^2+\lambda)(b^2+\lambda)(c^2+\lambda)}}$$

$$B_i = \pi abc \int_0^\infty \frac{d\lambda}{(b^2+\lambda)\sqrt{(a^2+\lambda)(b^2+\lambda)(c^2+\lambda)}}$$

$$C_i = \pi abc \int_0^\infty \frac{d\lambda}{(c^2+\lambda)\sqrt{(a^2+\lambda)(b^2+\lambda)(c^2+\lambda)}}.$$

Für einen äusseren Punkt werden N, A, B, C durch dieselben Integrale dargestellt, nur ist die untere Grenze nicht 0, sondern eine Grösse u und diese ist bestimmt als die grösste Wurzel der Gleichung

$$\frac{x^2}{a^2+u} + \frac{y^2}{b^2+u} + \frac{z^2}{c^2+u} = 1.$$

Sobald die Dichtigkeit ρ eines Körpers gegeben ist, kann man durch Ausführung der Integration, die entweder in geschlossener Form oder durch Entwicklung in Reihen möglich ist, das Potential an jeder Stelle finden. Der Weg der Forschung war aber ein umgekehrter. Man hat Lösungen der Gleichung $\Delta U = 0$ gesucht, die für unendlich entfernte Punkte $U = 0$ ergaben, hat dann diejenigen Stellen aufgesucht, in denen ΔU Ausnahmswerthe bekam, also nicht gleich 0 war, und indem man diese Ausnahmswerthe gleich $-4\pi\rho$ setzte, hatte man umgekehrt das Potential eines Systemes gefunden, das an diesen Ausnahmsstellen die so bestimmte Dichtigkeit ρ hatte.

Bei Attraktionsproblemen kommen nur allein Massen vor, die in Körpern enthalten sind, also auch nur Potentiale, wie die bisher betrachteten, die von Körpern ausgehen. Man nennt sie auch Raumpotentiale. Solche haben wir untersucht. Auch ist bei Attractionsproblemen die Dichtigkeit ρ eine unveränderliche Grösse und gewöhnlich bekannt. Dasselbe ist der Fall bei den Potentialen von permanent magnetischen Körpern und bei elektrischen Isolatoren, bei denen die Dichtigkeit der Elektricität oder des Magnetismus als bekannt anzunehmen sind. Andere Verhältnisse aber treten ein bei den Problemen der Elektrostatik in leitenden Körpern und des Magnetismus in inducirbaren Körpern.

III. Potentialtheorie in der Elektrostatik (Oberflächenpotential).

Für die Anziehungskräfte zwischen Elektricitätsmengen gilt das oben angeführte COULOMB'sche Gesetz. Es haben also diese Kräfte an jeder Stelle ein Potential U und es sind die Componenten die Kräfte, die auf eine Elektricitätsmenge 1 wirken:

$$X = -\frac{\partial U}{\partial x}, \quad Y = -\frac{\partial U}{\partial y}, \quad Z = -\frac{\partial U}{\partial z}$$

Zugleich ist an jeder Stelle, wo keine wirkende Elektricitätsmenge ist $\Delta U = 0$, an jeder Stelle, wo eine solche vorhanden ist $\Delta U = -4\pi\rho$. Darin bedeutet ρ die Volumendichtigkeit der Elektricität, d. h. die Elektricitätsmenge, die in einem Volumelement enthalten ist, dividirt durch die Grösse dieses Elements. Soll die Elektricität im Gleichgewicht in einem Körper sein — der Fall, den die Elektrostatik allein untersucht — so müssen die Componenten aller wirkenden Kräfte zusammen gleich Null sein. In Isolatoren wirken auf die Elektricitätsmengen ausser den elektrischen Kräften noch solche, die von den Körpermolekülen ausgehen. In Leitern aber sind die Elektricitätsmengen nicht von den Körpermolekülen beeinflusst, sie folgen also nur den elektrischen Kräften. Im Fall des Gleichgewichts der Elektricität muss also in einem Leiter sein.

$$X = 0, \quad Y = 0, \quad Z = 0,$$

d. h.

$$\frac{\partial U}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial U}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial U}{\partial z} = 0,$$

also $U = const.$

In jedem Leiter muss im Falle des Gleichgewichts an allen seinen Punkten das elektrische Potential denselben Werth haben.

Daraus folgt aber, da für einen inneren Punkt des (geladenen) Leiters $\Delta U - = 4\pi\rho$ ist, dass $\rho = 0$ ist.

Im Innern eines Leiters kann also keine freie Elektricität vorhanden sein.

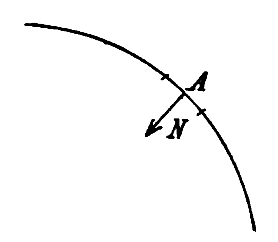
Es kann sich daher, wie es auch die Erfahrung zeigt, die Elektricität nur auf der Oberfläche des Leiters befinden, und wir sind vor die neue Aufgabe gestellt, das Potential eines elektrisirten Körpers zu bestimmen und seine Eigenschaften zu finden, bei dem die wirkende Masse, d. h. hier die Elektricitätsmenge, sich nur auf der Oberfläche befindet. Ein solches Potential nennt man ein Oberflächenpotential. Nun sei ds ein Oberflächenelement des Leiters und de die Elektricitätsmenge, die sich auf ihm befindet, dann definirt man $h = \frac{de}{ds}$ als die Dichtigkeit der Elektricität an dieser Stelle der Oberfläche. Die Dichtigkeit wird im Allgemeinen von Punkt zu Punkt verschieden sein und es ist, wenn e die gesammte Elektricitätsmenge auf dem Leiter bedeutet

$$\int_\Omega h\,ds = e,$$

das Integral ausgedehnt über die ganze Oberfläche Ω des Körpers.

Das Potential, das von der Elektricitätsmenge de auf dem Element ds (dessen Coordinaten abc seien) ausgeübt wird auf einen Punkt P mit den Coordinaten xyz in der Entfernung $r[r = \sqrt{(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2}]$ ist:

$$\frac{de}{r} = \frac{h\,ds}{r},$$



(F. 4.)

folglich das Potential des ganzen Leiters

$$V = \int_\Omega \frac{h\,ds}{r}.$$

Dies ist der Ausdruck für das Oberflächenpotential. Es sollen die Eigenschaften desselben ermittelt werden.

Nun kann man erstens leicht beweisen, dass V an einem Punkt A (Fig. 4) der bebelegten Fläche selbst endlich bleibt.

Denn alle Punkte der belegten Fläche haben von A endlichen Abstand, der von ihnen herrührende Potential ist also endlich, mit Ausnahme der Punkte, die ganz nahe rings um A herum liegen. Wir legen um A einen Kreis mit dem sehr kleinen Radius R und wollen das Potential dieser kleinen Kreisfläche auf A bestimmen. Es sei V_1. Das Potential des übrigen Theils der Fläche sei V_2; dieses ist endlich für den Punkt A. Es ist dann $V = V_1 + V_2$.

Nun betrachten wir statt des Punktes A einen andern unendlich benachbarten A', der auf der Normalen N im Punkte A nach links zu liege. Es sei N der Abstand AA', dann ist, wenn σ der variable Abstand eines Punktes P der Kreisfläche von A ist, die Entfernung $PA' = r$,

$$r = \sqrt{N^2 + \sigma^2},$$

also wenn wir Polarcoordinaten σ und ϑ einführen:

$$V_1 = h \int_0^R \int_0^{2\pi} \frac{\sigma\,d\sigma\,d\vartheta}{\sqrt{N^2 + \sigma^2}} = 2\pi h \int_0^R \frac{\sigma\,d\sigma}{\sqrt{N^2 + \sigma^2}}$$

$$V_1 = 2\pi h \left[\sqrt{N^2 + \sigma^2}\right]_0^R = 2\pi h \left(\sqrt{N^2 + R^2} - \sqrt{N^2}\right)$$

Für $N = 0$ und $R = 0$, also für den Punkt A wird also $V_1 = 0$, d. h. V hat am Punkte A den endlichen Werth V_2. Dagegen ist die Kraft, die an jedem

Punkte A nach der einen und der anderen Richtung der Normale der Fläche wirkt, verschieden. Denn es ist ja

$$\frac{\partial V}{\partial N} = \frac{\partial V_1}{\partial N} + \frac{\partial V_2}{\partial N},$$

und es ist für $R = 0$

$$\frac{\partial V}{\partial N} = 2\pi h\left(\frac{N}{\sqrt{R^2+N^2}} - \frac{N}{\sqrt{N^2}}\right).$$

Lassen wir N gegen 0 convergiren, so lange R noch endlich ist, so ist

$$\frac{\partial V_1}{\partial N} = -2\pi h \frac{N}{\sqrt{N^2}},$$

also ist für die eine Seite der Fläche N (N positiv)

$$\frac{\partial V}{\partial N} = -2\pi h,$$

für die andere Seite der Fläche (N negativ) ist

$$\frac{\partial V_1}{\partial N} = +2\pi h.$$

Unterscheiden wir die beiden Richtungen der Normale mit N_i und N_a, rechnen also beide positiv von der Fläche aus, so ist

$$\frac{\partial V_1}{\partial^2 N_i} + \frac{\partial V_1}{\partial N_a} = -4\pi h.$$

Da $\frac{\partial V_2}{\partial N}$ für beide Richtungen denselben Werth hat, so ist also

$$\frac{\partial V}{\partial N_i} + \frac{\partial V}{\partial N_a} = -4\pi h.$$

Kennt man also von einem System das Potential V, so kann man die Dichtigkeit h für jeden Punkt der Fläche finden. In der Elektrostatik muss bei elektrisirten Leitern das Potential im Innern constant sein, also $\frac{\partial V}{\partial N_i} = 0$ sein, es bleibt dann also nur $\frac{\partial V}{\partial N_a} = -4\pi h$.

In jedem Punkte des Raumes muss hier $\Delta V = 0$ sein.

Als Beispiel nehmen wir eine elektrisirte Metallkugel an. Die Niveauflächen müssen bei dieser Kugeln sein, wenn keine äusseren influenzirenden Kräfte vorhanden sind. Die Lösung der Gleichung $\Delta V = 0$ für eine Kugel ist, wie wir sahen

$$V = \frac{M}{\sigma},$$

wo M die gesammte Elektricitätsmenge der Kugel ist.

An der Kugeloberfläche (vom Radius R) ist

$$V = \frac{M}{R} = C$$

und ebenso gross ist es im Innern der Kugel.

Die Normale N_a ist der Radiusvektor σ selbst, also ist

$$-4\pi h = \left(\frac{\partial V}{\partial \sigma}\right)_{\sigma=R} = -\frac{M}{R^2},$$

also

$$h = \frac{M}{4\pi R^2}.$$

Die Dichtigkeit ist also hier constant, was von vornherein zu erwarten war. Bei anders gestalteten Körpern ist sie nicht constant.

Für die Untersuchung des Potentials ist ein allgemeiner Satz von grosser Wichtigkeit, welcher von GREEN abgeleitet und den man den GREEN'schen Satz nennt.

Bedeuten nämlich P und Q zwei beliebige Functionen, die in einem abgeschlossenen Theile S des Raumes selbst stetig sind und deren erste Differentialquotienten auch stetig sind, so ist nach GREEN

$$\int_S \left(\frac{\partial P}{\partial x}\frac{\partial Q}{\partial x} + \frac{\partial P}{\partial y}\frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{\partial P}{\partial z}\frac{\partial Q}{\partial z}\right) d\tau + \int_S d\tau P \Delta Q = -\int_\Omega ds \frac{P \partial Q}{\partial N}$$

Darin bedeutet Ω die Oberfläche des Raumes S.

Da nun P und Q mit einander vertauscht werden können, so ergiebt sich auch

$$\int_S d\tau (P\Delta Q - Q\Delta P) = -\int_\Omega ds \left(P\frac{\partial Q}{\partial N} - Q\frac{\partial P}{\partial N}\right).$$

Aus diesem Satz folgen durch Specialisirung eine grosse Reihe von Sätzen, welche bei den verschiedensten Problemen der Potentialtheorie in Anwendung kommen.

1) Ist $P = 1$, also $\Delta P = 0$, $\frac{\partial P}{\partial N} = 0$, so folgt

$$\int_S d\tau \Delta Q = -\int_\Omega ds \frac{\partial Q}{\partial N}$$

Ist in dem betrachteten Raume S keine freie Elektricität vorhanden (sondern blos ausserhalb), so ist ΔQ für all seine Punkte $= 0$ und daher auch

$$\int_\Omega ds \frac{\partial Q}{\partial N} = 0,$$

$\frac{\partial Q}{\partial N}$ ist aber die Componente der elektrischen Kraft nach der Normale der Fläche Ω. Die Grösse $ds \frac{\partial Q}{\partial N}$ nennt man das Element der Kraftströmung und die Gleichung sagt also aus, dass die gesammte Kraftströmung, die durch die Oberfläche in einen solchen Raum hineingeht, gleich der aus ihm herausgehenden sein muss.

Sind dagegen in dem betrachteten Raume elektrisirte Punkte (stetig oder diskret) vorhanden, so ist für jeden dieser Punkte $\Delta Q = -4\pi\rho$, also

$$\int_S d\tau \Delta Q = -4\pi \int_S \rho\, dt = -4\pi M,$$

wo M die gesammte Menge der Elektricität in dem Raume S ist und es folgt daraus

$$\int_\Omega ds \frac{\partial Q}{\partial N} = 4\pi M.$$

Die gesammte Kraftströmung durch die Oberfläche (die Normale nach dem Innern gerechnet) ist $= 4\pi M$.

2) Falls P und Q Functionen sind, die in dem ganzen betrachteten Raume den Gleichungen $\Delta P = 0$ und $\Delta Q = 0$ genügen, so ist für die Oberfläche dieses Raumes

$$\int_\Omega \left(P\frac{\partial Q}{\partial N} - Q\frac{\partial P}{\partial N} ds\right) = 0. \tag{1}$$

Wir nehmen nun irgend einen festen Punkt abc in dem Raume S an und bezeichnen seiner Entfernung von einem beliebigen andern Punkt dieses Raumes oder seiner Oberfläche (xyz) mit r, dann ist

$$r = \sqrt{(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2}.$$

Und nun nehmen wir für P den Werth $\frac{1}{r}$ an. Da an der Stelle abc der Werth von $\Delta\left(\frac{1}{r}\right)$ von Null verschieden ist, so können wir die Gleichung 1 nur anwenden, wenn wir den Punkt abc aus dem Raume S ausschliessen. Das geschieht, indem wir um den Punkt abc eine Kugel K vom Radius R und der Oberfläche $\mathfrak{K}$ legen. Dann ist im Raume $S - K$ (wenn ein Element der Kugelfläche mit $d\mathfrak{K}$ bezeichnet wird

$$\int\limits_{\mathfrak{K}} \frac{d\mathfrak{K}}{r^2} Q + \int\limits_{\mathfrak{K}} \frac{d\mathfrak{K}}{r} \frac{\partial Q}{\partial r} = \int\limits_{\Omega} ds\, Q \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial N} - \int\limits_{\Omega} \frac{ds}{r} \frac{\partial Q}{\partial N}.$$

Das zweite Integral links verschwindet, wenn R unendlich klein wird, das erste giebt, wenn Q_{abc} den Werth von Q im Punkt abc bedeutet,

$$4\pi Q_{abc},$$

so dass die Gleichung wird

$$Q_{abc} = \frac{1}{4\pi} \int\limits_{\Omega} ds\, Q \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial N} - \frac{1}{4\pi} \int\limits_{\Omega} \frac{ds}{r} \frac{\partial Q}{\partial N}. \tag{2}$$

Daraus ergiebt sich, dass man den Werth von Q in einem beliebigen Punkte abc des Raumes S berechnen kann, wenn man nur die Werthe von Q und $\frac{\partial Q}{\partial N}$ an der Oberfläche dieses Raumes kennt.

3) Eine häufig verwerthbare Folgerung aus dem GREEN'schen Satz ergiebt sich, wenn man $P = Q$ setzt. Dann wird

$$\int\limits_{S} d\tau \left[\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)^2\right] = -\int\limits_{\Omega} P \frac{\partial P}{\partial N} ds.$$

Aus dieser Formel folgt allgemein, dass wenn für einen Theil der Oberfläche $P = 0$, für den übrigen Theil der Oberfläche $\frac{\partial P}{\partial N} = 0$ ist, dass dann P in dem ganzen Raume gleich Null sein muss.

Daraus folgt, dass in der Gleichung (2) zur Berechnung von Q_{abc} nicht die Werthe von Q und von $\frac{\partial Q}{\partial N}$ an allen Punkten der Fläche gegeben sein können. Denn diese sind nicht unabhängig von einander. Vielmehr genügt es, wenn für alle Punkte von Ω entweder Q oder $\frac{\partial Q}{\partial N}$ gegeben sind. Im letzteren Falle ist Q_{abc} nur bis auf eine additive Constante bestimmt.

Eine weitere Folgerung aus der Gleichung (2) ist folgende:

Es werde um den Punkt abc eine Kugel vom Radius R gelegt, welche ganz innerhalb des Raumes S liege und auf die Oberfläche $\mathfrak{K}$ dieser Kugel mögen die Oberflächenintegrale von (2) angewendet werden. Dann ist

$$Q_{abc} = \frac{1}{4\pi} \int\limits_{\mathfrak{K}} ds\, Q \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial N} - \frac{1}{4\pi} \frac{1}{R} \int\limits_{\mathfrak{K}} ds \frac{\partial Q}{\partial N}.$$

Das letzte Integral ist gleich Null (nach Satz 1), im ersten ist

$$\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial N} = \frac{1}{R^2},$$

also wird

$$Q_{abc} = \frac{1}{4\pi R^2} \int\limits_{\mathfrak{K}} ds\, Q.$$

Der Ausdruck rechts vom Gleichheitszeichen stellt aber den Mittelwerth von Q auf der Oberfläche der Kugel dar, so dass der Satz folgt:

Der Werth von Q im Mittelpunkt einer Kugel ist gleich dem arithmetischen Mittel der Werthe von Q an der Oberfläche dieser Kugel.

Daraus folgt, dass in dem ganzen Raum, in welchem $\Delta Q = 0$ ist, Q kein Maximum und kein Minimum haben kann, da es immer zwischen den Werthen von Q auf der Oberfläche einer beliebigen Kugel liegen muss.

Anwendungen dieser Sätze werden in der Elektrostatik gegeben werden.[1])

IV. Potential einer Doppelschicht.

In der Theorie des Elektromagnetismus, wie auch in anderen Gebieten der Physik, kommt eine Grösse vor, welche der Potentialgleichung $\Delta V = 0$ genügt, welche aber bei dem Durchgang durch eine bestimmte Fläche sich sprungweise ändert. Ein solches Potential wird von einer Doppelschicht ausgeübt. Eine solche Doppelschicht ist auf folgende Weise definirt:

Eine beliebige Fläche F sei in beliebiger Weise mit Masse belegt (elektrischer oder magnetischer Masse). Es sei ds ein Element dieser Fläche und N die eine Richtung seiner Normale. Wir denken uns auf den Normalen der einzelnen Flächenelemente kleine Stücke dN abgeschnitten, die stetig an Grösse variiren können und denken uns durch die Endpunkte dieser Normalen eine zweite Fläche F_1 gelegt, die der ersten also unendlich benachbart ist. Jedem Element ds von F entspricht dann ein Element ds_1 von F_1. Und nun sei die Fläche F_1 so mit Masse belegt, dass auf jedem Element ds_1 gleich viel, aber entgegengesetzte Masse liege, wie auf dem entsprechenden Element ds von F. Es sei ρ die Dichtigkeit der Masse auf dem ersten, $-\rho$ die auf dem zweiten Element. Dann üben diese beiden Elemente (deren Coordinaten abc sein mögen) auf einen Punkt P (mit der Einheit der Masse) ein NEWTON'sches Potential aus und zwar das erste

$$V_1 = +\frac{\rho\, ds}{r},$$

das zweite

$$V_2 = -\rho\, ds \left(\frac{1}{r} + \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial N} dN\right).$$

Das Gesammtpotential beider Elemente ist also

$$W = V_2 - V_1 = -\rho\, ds\, dN \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial N}.$$

Die Grösse $-\rho\, dN$ bezeichnet man als die Dichtigkeit der Doppelschicht an dem Element ds. Wir setzen sie gleich ν, dann ist das Potential der ganzen Doppelschicht

$$W = \int_F \nu \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial N} ds.$$

Die Grösse $-\nu$ wird auch als das Moment der Doppelschicht bezeichnet.[2])

[1]) Weitere allgemeine Folgerungen aus dem GREEN'schen Satze in Bezug auf die Bestimmung von Potentialwerthen findet man in CLAUSIUS »Die Potentialfunction und das Potential«. Leipzig 1879.

[2]) Moment der Doppelschicht nennt sie v. HELMHOLTZ. Ges. Abh., pag. 489 u. 856. Dichtigkeit der Doppelschicht nennt sie KIRCHHOFF, Mechanik, pag. 180. Das Vorzeichen ist bei beiden Autoren entgegengesetzt.

Das Potential einer elektrischen Doppelschicht lässt sich in einfacher Weise geometrisch darstellen.

Es ist

$$\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial N} = -\frac{1}{r^2}\frac{\partial r}{\partial N} = -\frac{1}{r^2} \cos(r, N).$$

Darin ist (r, N) der Winkel, welchen die vom Punkte P nach ds gezogene Gerade mit der positiven Richtung von N bildet. Zieht man vom Punkte P aus eine Kugel mit dem Radius r, so ist $ds \cos(r, N)$ die Projection von ds auf diese Kugelfläche, welche Grösse wir mit $\pm d\omega$ bezeichneten. $d\omega$ ist positiv, wenn $\cos(r, N)$ positiv ist, und negativ, wenn $\cos(r, N)$ negativ ist.

Also ist

$$dW = \mp \frac{d\omega}{r^2}.$$

Legen wir nun um den Punkt P eine concentrische Kugel mit dem Radius 1, so wird von dem Kegel, dessen Leitstrahlen das Flächenstück dw umfahren, aus dieser Einheitskugel ein Flächenstück von der Grösse dK herausgeschnitten, so dass

$$dK = \frac{d\omega}{r^2}$$

ist. Die Grösse dK ist dann die scheinbare Grösse des Flächenstücks ds, gesehen vom Punkte P aus. Und daher wird das Potential der Doppelschicht

$$W = \mp \int_F \nu dK.$$

Das Potential einer elektrischen Doppelschicht ist an einem Punkte P (wenn ν constant ist) gleich der scheinbaren Grösse der massebelegten Fläche (oder der Kegelecke am Punkte P), multiplicirt mit dem Moment der Doppelschicht, und wenn ν nicht constant ist, gleich dem Integral über das Produkt von ν und der scheinbaren Grösse jedes einzelnen Elementes von F.

Aus dieser geometrischen Darstellung von W kann man leicht entnehmen, wie gross das Potential einer solchen Doppelschicht an der belegten Fläche selbst ist. Es wird sich zeigen, dass auf beiden Seiten der Fläche der Werth von W verschieden ist. Es liege also der Punkt P auf der einen Seite der Fläche (nach dem positiven N hin) unendlich nahe an ihr. Wir schneiden aus F einen kleinen Kreis vom Radius R rings um P (mit P als Mittelpunkt) heraus. Das Potential dieses Kreises sei W_1, das der übrigen Fläche W_2. Es ist dann

$$W = W_1 + W_2,$$

und W kann nur dann unendlich oder unstetig werden, wenn W_1 es wird.

Nun ist aber die scheinbare Grösse dieses Kreises von seinem Mittelpunkt aus gesehen, 2π und folglich ist W_1, wenn P auf der positiven Seite von N liegt, gleich $-2\pi\nu$, und wenn P auf der negativen Seite liegt, gleich $+2\pi\nu$. Es nimmt also W_1 sprungweise um $4\pi\nu$ zu, wenn P von der negativen zur positiven Seite der Fläche übergeht. Denselben Sprung erleidet auch das ganze Potential W.

Dagegen haben die Kraftcomponenten einer solchen Doppelschicht nicht an beiden Seiten derselben verschiedene Werthe. Es brauchte dazu nur bewiesen zu werden, dass $\frac{\partial W_1}{\partial N}$ stetig bleibt, dann versteht sich von $\frac{\partial W}{\partial N}$ das Gleiche von selbst.

Wir legen unsern Punkt P unendlich nahe an die Fläche F, im Abstand N von ihr. Es sei R der Radius des kleinen Kreises. Dann ist

$$W_1 = \nu \int \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial N} ds = \nu \int_0^{R} \int_0^{2\pi} \rho d\rho d\vartheta \frac{\partial}{\partial N}\left(\frac{1}{\sqrt{\rho^2 + N^2}}\right)$$

$$= -2\pi\nu \int_0^R \frac{\rho d\rho N}{(\sqrt{\rho^2 + N^2})^3} = +2\pi\nu \left[\frac{N}{\sqrt{N^2}} - \frac{N}{\sqrt{R^2 + N^2}}\right]_0^R.$$

Daraus ergiebt sich zunächst das vorhin abgeleitete Resultat, dass, je nachdem $\sqrt{N^2}$ positiv oder negativ genommen wird, $W_1 = \pm 2\pi\nu$ ist. Ferner ist

$$\frac{\partial W_1}{\partial N} = +2\pi\nu \frac{R^2}{(\sqrt{R^2 + N^2})^3} = +\frac{2\pi\nu}{R},$$

wenn man $N = 0$ werden lässt. Es ergiebt sich daraus, dass $\frac{\partial W}{\partial N}$ unabhängig von N ist, also auf beiden Seiten der Fläche denselben Werth hat, mithin stetig ist.

Solche Doppelschichtpotentiale kommen z. B. vor bei der Behandlung magnetischer Schalen nach der POISSON'schen[1]) Theorie des Magnetismus. Unter einer magnetischen Schale versteht man einen dünnen, schalenförmigen Körper, welcher an allen Stellen senkrecht zu seiner Begrenzungsfläche magnetisirt ist. Das Produkt aus der positiven Magnetismusmenge auf einem Element in die Dicke der Schale heisst die Stärke der magnetischen Schale an diesem Element.[2]) Ist diese Stärke constant, so heisst die Schale einfach, variirt sie auf der Schale, so heisst sie complex.

Die zwei unendlich benachbarten Flächenelemente, die mit den Magnetismusmengen $+\mu$ und $-\mu$ belegt sind, üben an einem Punkt P eine Kraft aus, die sich aus dem Potential

$$\mu dN ds \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial N}$$

ableitet. Die Grösse $\mu dN = \Phi$ ist die Stärke der Schale an diesem Element. Das Potential der ganzen Schale ist daher

$$W = \int_F \Phi \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial N} ds,$$

also das Potential einer Doppelschicht mit allen Eigenschaften derselben.

V. Die charakteristische Gleichung des Potentials in der Theorie des inducirten Magnetismus und der Dielektrika.

Die charakteristische Gleichung für das Oberflächenpotential,

$$\frac{\partial V}{\partial N_1} + \frac{\partial V}{\partial N_2} = -4\pi h,$$

erfährt eine Aenderung, sobald man aus der Erfahrung die Thatsache hinzunimmt, dass die Substanz des Mediums, in welchem die Kräfte wirken, selbst einen Einfluss auf diese Kräfte hat. Das ist bei den magnetischen Kräften der Fall, sobald man auf die magnetische Induction Rücksicht nimmt und das ist bei den elektrostatischen Kräften der Fall, sobald man auf die dielektrische Polarisation Rücksicht nimmt. Dann ist an den beiden Seiten der Fläche, für welche die Gleichung

$$\frac{\partial V}{\partial N_1} + \frac{\partial V}{\partial N_2} = -4\pi h,$$

---

[1]) POISSON, Mémoires de l'Académie 1811.

[2]) MAXWELL Treatise on Electricity and Magnetisme. Bd. II, No. 410.

sonst gilt, nicht mehr dasselbe Medium vorhanden, und die Gleichung muss daher eine Modifikation erfahren. Diese wird am deutlichsten erkennbar in der POISSON'schen Theorie der magnetischen Induction, die sich, Gleichung für Gleichung, auch auf die Theorie der dielektrischen Polarisation übertragen lässt. Es seien zwei magnetische Pole, d. h. zwei Magnetismusmengen m und μ in der Entfernung r gegeben. Ihr Potential ist

$$U = \frac{m\mu}{r}.$$

Der angegriffene Pol m habe die Coordinaten xyz, während der anziehende Pol μ einem kleinen magnetischen Körper angehöre und die Coordinaten abc habe. Das Potential des ganzen kleinen magnetischen Körpers (des magnetischen Moleküls) ist also

$$Q = m\Sigma\frac{\mu}{r}.$$

Das magnetische Molekül besteht aus einer Reihe von magnetischen Polen und zwar derart, dass ebenso viel + wie — Magnetismus in ihm enthalten ist, also $\Sigma\mu = 0$ ist. Bezeichnet ρ die Entfernung des Poles m vom Mittelpunkt des Moleküls, so ist

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{\rho} - a\frac{\partial\frac{1}{\rho}}{\partial x} - b\frac{\partial\frac{1}{\rho}}{\partial y} - c\frac{\partial\frac{1}{\rho}}{\partial z} + \ldots$$

wobei man, da das Molekül sehr klein sein soll, bei den mit abc multiplicirten Gliedern stehen bleiben kann. Es ist daher

$$Q = m\left(\frac{1}{\rho}\sum\mu - \frac{\partial\frac{1}{\rho}}{\partial x}\sum\mu a - \frac{\partial\frac{1}{\rho}}{\partial y}\sum\mu b - \frac{\partial\frac{1}{\rho}}{\partial z}\sum\mu c\right)$$

Die Grössen $\sum\mu a = \alpha$, $\sum\mu b = \beta$, $\sum\mu c = \gamma$, nennt man die Componenten des magnetischen Moments des Moleküls. Das Molekül hat ein bestimmtes magnetisches Moment $M = \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}$ in bestimmter Richtung, die gegeben ist durch die Gleichungen

$$\alpha = M\cos(M, x), \qquad \beta = M\cos(M, y), \qquad \gamma = M\cos(M, z).$$

Diese Richtung heisst die magnetische Axe des Moleküls.

Besteht das magnetische Molekül aus einer ganz kleinen Magnetnadel von der Länge l, an deren beiden Enden die Magnetismusmenge $+\mu$ und $-\mu$ vorhanden sind, so ist die Längsrichtung der Nadel die magnetische Axe und das magnetische Moment ist $M = \mu l$. Es wird nun das Potential eines magnetischen Moleküls auf den Pol xyz

$$Q = -m\left(\alpha\frac{\partial\frac{1}{\rho}}{\partial x} + \beta\frac{\partial\frac{1}{\rho}}{\partial y} + \gamma\frac{\partial\frac{1}{\rho}}{\partial z}\right)$$

Betrachten wir dieses Molekül jetzt als Theil eines ausgedehnten Körpers, von dem es ein Volumenelement $d\tau$ einnehme und beziehen wir das magnetische Moment auf die Volumeneinheit, d. h. setzen wir

$$\alpha = \lambda dt, \qquad \beta = \mu dt, \qquad \gamma = \nu dt,$$

so wird das Potential eines magnetischen Körpers K auf einen Pol xyz (mit der Magnetismusmenge 1)

$$Q = -\int_K\left(\lambda\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x} + \mu\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial y} + \nu\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z}\right)d\tau,$$

worin r die Entfernung des Volumenelements $d\tau$ von xyz ist. Ist der Körper gleichmässig magnetisirt, d. h. sind $\lambda\mu\nu$ constant, und führen wir das NEWTON'sche Potential des Körpers (mit der Dichtigkeit 1)

$$U = \int\limits_K \frac{d\tau}{r}$$

ein, so wird

$$Q = -\left(\lambda \frac{\partial U}{\partial x} + \mu \frac{\partial U}{\partial y} + \nu \frac{\partial U}{\partial z}\right). \tag{1}$$

Eine magnetisirte Eisenkugel, z. B. vom Volumen J, hat $U = \frac{J}{\rho}$, wo $\rho = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ ist, also

$$Q = +\left(\lambda J \frac{x}{\rho^3} + \mu J \frac{y}{\rho^3} + \nu J \frac{z}{\rho^3}\right).$$

Da für eine Hohlkugel das NEWTON'sche Potential im Innern des Hohlraumes constant ist, so hat eine magnetisirte Hohlkugel an einem Punkte des Hohlraumes das Potential 0. Der obige Ausdruck für Q gilt sowohl für einen nicht in der magnetisirten Masse liegenden Punkt, als für einen inneren Punkt. Nun ist das Potential U einer Kugel (Radius R) mit der Dichtigkeit 1 auf einen inneren Punkt (in der Entfernung σ vom Centrum)

$$U = 2\pi R^2 - \frac{2\pi}{3}\sigma^2,$$

also ist bei einer homogenen magnetisirten Kugel das magnetische Potential

$$Q = \frac{4\pi}{3}(\lambda x + \mu y + \nu z).$$

Daraus folgt

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = \frac{4\pi}{3}\lambda, \quad \frac{\partial Q}{\partial y} = \frac{4\pi}{3}\mu, \quad \frac{\partial Q}{\partial z} = \frac{4\pi}{3}\nu.$$

Aus diesem speciellen Fall kann man leicht auf den allgemeinen schliessen, dass man einen beliebigen, nicht gleichmässig magnetisirten Körper hat. Für irgend einen inneren Punkt i wird Q auch durch die obige Gleichung (1) ausgedrückt. Dagegen ergiebt sich $\frac{\partial Q}{\partial x}$ dadurch, dass wir um i eine kleine Kugel schlagen, den übrigen Theil des Körpers mit K_2 bezeichnen, sein Potential mit Q_2. Dann ist

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = \frac{4\pi}{3}\lambda + \frac{\partial Q_2}{\partial x}, \quad \frac{\partial Q}{\partial y} = \frac{4\pi}{3}\mu + \frac{\partial Q^2}{\partial y}, \quad \frac{\partial Q}{\partial z} = \frac{4\pi}{3}\nu + \frac{\partial Q}{\partial z}.$$

wo $\lambda\mu\nu$ die magnetischen Momente am Punkt i selbst bedeuten.

Wirken nun magnetische Kräfte auf einen weichen Eisenkörper, so erzeugen sie erfahrungsgemäss in diesem selbst Magnetismus, sie induciren ihn magnetisch. Die an einem Punkt erzeugten magnetischen Momente $\alpha\beta\gamma$ sind zu bestimmen. Man nimmt nach POISSON[1]) in erster Linie an, dass das inducirte magnetische Moment an irgend einer Stelle dieselbe Richtung habe wie die gesammte magnetische Kraft, die an dieser Stelle angreift und ihr an Grösse proportional sei.

Es sei V das Potential gegebener magnetisirender Kräfte, die auf einen weichen Körper inducirend wirken. Die Kraft, die davon an einem Punkt xyz des Körpers wirkt, hat dann die Componenten

$$-\frac{\partial V}{\partial x}, \quad -\frac{\partial V}{\partial y}, \quad -\frac{\partial V}{\partial z}.$$

Ausserdem ist aber der Eisenkörper selbst magnetisch geworden und übt

---

[1]) POISSON, Sur la Théorie du magnétisme Mém. de l'Acad. franç. Bd. V. u. VI.

ein Potential Q aus. Die Kraft, die dadurch auf denselben Punkt xyz wirkt, hat die Componenten

$$-\frac{\partial Q}{\partial x}, \quad -\frac{\partial Q}{\partial y}, \quad -\frac{\partial Q}{\partial z}.$$

Es wirkt also im Ganzen an der Stelle xyz:

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial x}+\frac{\partial Q}{\partial x}\right); \quad -\left(\frac{\partial V}{\partial y}+\frac{\partial Q}{\partial y}\right); \quad -\left(\frac{\partial V}{\partial z}+\frac{\partial Q}{\partial z}\right).$$

Der Annahme nach sollen $\lambda\mu\nu$ diesen Kräften proportional sein. Bezeichnet also $\varkappa$ eine Constante, die Magnetisirungsconstante, und setzt man $V+Q=\varphi$, so ist

$$\lambda = -\varkappa\frac{\partial\varphi}{\partial x}, \quad \mu = -\varkappa\frac{\partial\varphi}{\partial y}, \quad \nu = -\varkappa\frac{\partial\varphi}{\partial z}.$$

Darin ist aber Q noch erst zu berechnen. Es ist allgemein

$$Q = -\int\limits_K \left(\lambda\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}+\mu\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial y}+\nu\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z}\right)d\tau,$$

worin r die Entfernung irgend eines Punktes des Körpers von dem angezogenen bedeutet, also jetzt, da $d\tau$ selbst die Coordinaten xyz hat

$$Q = -\varkappa\int\limits_K d\tau\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}+\frac{\partial\varphi}{\partial y}\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial y}+\frac{\partial\varphi}{\partial z}\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z}\right).$$

Aus dieser Gleichung in Verbindung mit

$$V+Q=\varphi$$

ist Q zu berechnen, dann φ und endlich ergeben sich die gesuchten magnetischen Momente durch

$$\lambda = -\varkappa\frac{\partial\varphi}{\partial x}, \quad \mu = -\varkappa\frac{\partial\varphi}{\partial y}, \quad \nu = -\varkappa\frac{\partial\varphi}{\partial z}.$$

Die Grösse Q ist das Potential eines magnetisch inducirten Körpers Diese Gleichungen lassen sich umformen.

Nach dem GREEN'schen Satze ist

$$\int d\tau\left(\frac{\partial U}{\partial x}\frac{\partial V}{\partial x}+\frac{\partial U}{\partial y}\frac{\partial V}{\partial y}+\frac{\partial U}{\partial z}\frac{\partial V}{\partial z}\right) = -\int ds\, U\frac{\partial V}{\partial N}-\int d\tau\, U\Delta V.$$

Setzen wir $U=\frac{1}{r}$, $V=\varphi$, so wird also

$$Q = +\varkappa\int\frac{ds}{r}\frac{\partial\varphi}{\partial N}+\varkappa\int\frac{d\tau}{r}\Delta\varphi.$$

Die beiden Integrale lassen sich auffassen als Potentiale, das erste von einer Oberflächenbelegung mit der Dichtigkeit $h=\varkappa\frac{\partial\varphi}{\partial N}$, das zweite von einer raumerfüllenden Masse mit der Dichtigkeit $\varkappa\Delta\varphi$ am Element $d\tau$. Es ist daher

$$\Delta Q = -4\pi\varkappa\Delta\varphi.$$

Da aber $Q+V=\varphi$, und da $\Delta V=0$ ist, weil V ein Potential äusserer Massen ist, so $\Delta Q=\Delta\varphi$, also ist $\Delta Q=0$, $\Delta\varphi=0$ und es wird

$$Q = \varkappa\int\frac{ds}{r}\frac{\partial\varphi}{\partial N}.$$

Nach dem allgemeinen Satz vom Oberflächenpotential ist daher

$$\frac{\partial Q}{\partial N_i}+\frac{\partial Q}{\partial N_a} = -4\pi\varkappa\frac{\partial\varphi}{\partial N}.$$

In $\frac{\partial\varphi}{\partial N}$ ist, wie aus dem GREEN'schen Satze folgt, N nach dem Innern des inducirten Körpers gerechnet. Also bleiben die Grundgleichungen der magnetischen Induktion, wenn man $\frac{\partial V}{\partial N_i} + \frac{\partial V}{\partial N_a}$ addirt und bedenkt, dass $Q + V = \varphi$ ist, folgende:

1) $\frac{\partial V}{\partial N_i} + \frac{\partial V}{\partial N_a} + (1 + 4\pi\varkappa)\frac{\partial\varphi}{\partial N_i} + \frac{\partial\varphi}{\partial N_a} = 0$ für die Oberfläche des inducirenden Körpers.

2) $\Delta\varphi = 0$ für alle Punkte des inducirten Körpers.

3) $\lambda = -\varkappa\frac{\partial\varphi}{\partial x}, \quad \mu = -\varkappa\frac{\partial\varphi}{\partial y}, \quad \nu = -\varkappa\frac{\partial\varphi}{\partial z}.$

Die Aufgabe, aus diesen Gleichungen für einen gegebenen inducirbaren Körper die magnetischen Momente zu bestimmen, ist allgemein nur gelöst für die Kugel, für ein Rotationsellipsoïd, für einen unbegrenzten Cylinder[1]) und bei einer bestimmten Art der magnetisirenden Kräfte V für einen Ring[2]) und einen stromdurchflossenen Eisendraht.[3])

Die Gleichung

$$\frac{\partial V}{\partial N_i} + \frac{\partial V}{\partial N_a} + (1 + 4\pi\varkappa)\frac{\partial\varphi}{\partial N_i} + \frac{\partial\varphi}{\partial N_a} = 0$$

ist die erweiterte Gleichung, von der oben die Rede war.

Für einen Isolator, der von elektrischen Kräften inducirt wird, gelten ganz dieselben Gleichungen. Die Constante $1 + 4\pi\varkappa$ ist dann die Dielektricitätsconstante.

GRAETZ.

Elektrostatik.

I. Grunderfahrungsthatsachen.

Manche Körper kommen, wenn sie gerieben werden, in einen eigenthümlichen Zustand, in welchem sie gewisse Kräfte auszuüben im Stande sind, die sie sonst nicht zeigen. Eine mit Tuch oder Leder geriebene Glasstange, oder eine Stange aus Siegellack, Ebonit u. A erlangen, wenn sie gerieben sind, die Eigenschaft, leichte Körperchen, wie Papierschnitzel, Markkugeln oder dergl. anzuziehen. Diesen durch Reibung erzeugten Zustand, den man durch die erwähnte Kraftäusserung erkennt, nennt man den *elektrischen* und sagt, es sei durch das Reiben auf dem Stab *Elektricität* entwickelt, ohne jedoch mit diesem Worte etwa andeuten zu wollen, dass ein gewisser Stoff in dem Stabe entwickelt sei. Durch Berührung mit einem bereits elektrisirten Körper kann man andere Körper an den Stellen, an denen sie berührt werden, elektrisch machen. Berührt man also mit einem und demselben elektrisirten Stab, z. B. einem Glasstab, zwei an Fäden nebeneinander aufgehängte Markkügelchen, so werden beide in gleicher Weise elektrisirt und es zeigt sich, dass diese beiden gleich elektrisirten Körper sich dauernd *abstossen*. Ebenso werden sie beide von dem Glasstab abgestossen. Dagegen werden sie von einer elektrisirten Siegellackstange *angezogen*. Sind sie umgekehrt durch Berührung mit der Siegellackstange elektrisirt worden,

---

[1]) F. NEUMANN, CRELLE's Journal, Bd. 37.

[2]) KIRCHHOFF, Ges. Abhandl., pag. 193.

[3]) KIRCHHOFF, Ges. Abhandl., pag. 223.

so stossen sie sich auch gegenseitig ab, werden auch von der Siegellackstange abgestossen, dagegen von der Glasstange angezogen. Der elektrische Zustand einer Glasstange und einer Siegellackstange ist also verschieden, was die eine anzieht, stösst die andre ab. Man unterscheidet diese beiden Zustände als positiv und negativ elektrischen Zustand, und entsprechend die entwickelten Elektricitäten als positive und negative. Man definirt als positive Elektricität diejenige, welche auf einem Glasstab entwickelt wird, wenn er mit Leder gerieben wird, das mit Zinnamalgam bestrichen ist. Die erste Erfahrungsthatsache lässt sich daher kurz ausdrücken:

Gleichnamig elektrisirte Körper stossen einander ab, ungleichnamig elektrisirte Körper ziehen einander an.

Ein elektrisirtes Hollundermarkkügelchen, an einem Faden aufgehängt, giebt daher ein einfaches Mittel, um die Art der Elektricität auf einen elektrisirten Körper zu erkennen. Durch gleichnamige wird es abgestossen, durch ungleichnamige angezogen. Es ist das einfachste Elektroskop (s. Elektroskope und Elektrometer).

So zeigt sich, dass, wenn man zwei Körper aneinander reibt, beide elektrisch werden, und zwar der eine immer entgegengesetzt wie der andere.

Trockenes Holz, Harze, Schwefel, Hartgummi, Siegellack werden durch Reiben mit Pelzwerk negativ, letzteres positiv. Pulver, welche durch Siebe hindurchgetrieben werden, elektrisiren sich dabei und es zeigt sich, dass Schwefelpulver, wenn es durch Gaze geschüttet wird, negativ, Mennigepulver ebenso positiv elektrisch wird. Ein Gemisch beider Pulver, Schwefel-Mennigepulver, kann daher dazu dienen, durch Bestäubung eines elektrisirten Körpers die Art seiner Elektrisirung an den einzelnen Stellen zu erkennen. An den positiven Stellen haftet der gelbe Schwefel, an den negativen die rothe Mennige.

Versucht man auf dieselbe Weise wie Glas oder Siegellack Metalle durch Reiben elektrisch zu machen, indem man sie in der Hand hält, so gelingt das nicht. Das beruht aber nicht darauf, dass die Metalle etwa unfähig wären, so elektrisirt zu werden, vielmehr beruht es nur darauf, dass die entwickelte Elektricität bei ihnen nicht an den Stellen bleibt, an denen die Reibung stattfand. Befestigt man nämlich ein Metall an einem Glasgriff, so wird es durch Reiben ebenfalls elektrisch. Man hat also zweierlei Arten von Körpern in Bezug auf ihr elektrisches Verhalten zu unterscheiden: 1) Isolatoren, welche durch Reibung ohne weiteres elektrisch werden. Sie werden und bleiben nur an denjenigen Stellen elektrisch, an denen sie gerieben werden, sie leiten die Elektricität nicht fort; man nennt sie daher auch Nichtleiter oder aus weiter unten ersichtlichem Grunde auch Dielektrika. Zu ihnen gehören Glas, Siegellack, trockenes Holz u. s. w., kurz die oben angeführten Substanzen.

2) Die Metalle und andere Körper, wie die meisten Flüssigkeiten, der menschliche Körper, die Erde sind Leiter der Elektricität. Wenn auf ihnen an irgend einer Stelle der elektrische Zustand erregt wird, so verbreitet er sich sofort über den ganzen Leiter. Wird also ein Leiter in der Hand gehalten, und wird er gerieben, so verbreitet sich die entwickelte Elektricität über den Leiter selbst, über den Körper des Experimentirenden und über die ganze Erde. Ihre Wirkung wird daher unmerklich. Will man daher auf einem Leiter Elektricität behalten, so muss man ihn isoliren, d. h. ganz mit Isolatoren umgeben. Man versieht daher Leiter, um sie zu isoliren, mit Griffen oder Füssen von Glas, Holz, Siegellack, man umspinnt Drähte mit Seide, umhüllt sie mit Kautschuk u. s. w. Ein isolirter Leiter hat in elektrischer Beziehung den Vorzug vor einem Isolator, dass er,

wenn er an einer Stelle Elektricität zugeführt bekommt, sofort in seiner ganzen Ausdehnung elektrisch wird, während ein Isolator nur an dieser Stelle elektrisch bleibt. Wird ein elektrisirter Leiter durch einen andern Leiter, als welcher auch der menschliche Körper dienen kann, mit der Erde verbunden, so wird seine Elektricität auf die ganze Erde verbreitet, der Leiter erscheint in seiner ganzen Ausdehnung unelektrisch. Man sagt dann, seine Elektricität sei zur Erde abgeleitet. Wird ein elektrisirter Isolator an einer Stelle berührt, also mit der Erde verbunden, so wird er blos an dieser Stelle unelektrisch.

Die Anwendung von isolirten Leitern führt zur Construktion empfindlicherer Elektroskope. Das Goldblatt-Elektroskop (s. Elektroskope und Elektrometer) besteht aus zwei Streifchen Blattgold, die nebeneinander an einem metallenen Stil mit Knopf befestigt hängen und in ein Glasgefäss gesteckt sind. Bei Berührung des Knopfes mit einem elektrisirten Körper werden beide Streifchen gleichnamig elektrisirt und divergiren daher. So lange das Elektroskop isolirt bleibt, bleibt auch die Divergenz der Goldblättchen bestehen. Wird dagegen der Knopf durch ein Metall oder den menschlichen Körper mit der Erde verbunden, so fallen die Goldblättchen zusammen. Auf diese Weise kann man untersuchen, welche Körper Leiter, welche Nichtleiter sind. Es zeigt sich, dass dieser Unterschied kein scharfer, sondern nur ein gradueller ist, dass alle Uebergänge von ausgezeichneten Leitern zu fast vollkommenen Nichtleitern vorkommen. Man kann diese Thatsache auch so ausdrücken, dass dem Durchgang der Elektricität durch Körper ein Widerstand entgegengesetzt wird, dass aber dieser Widerstand bei den einzelnen Substanzen sehr verschieden ist. Die Leiter bieten einen sehr geringen, die Isolatoren einen sehr grossen Widerstand.

Gute Leiter sind: Alle Metalle, viele Schwefelmetalle wie Bleiglanz, Schwefelkies, ferner alle Lösungen von Säuren und Salzen, Wasser, wenn es nicht vollkommen rein ist.

Schlechte Leiter oder Isolatoren sind: trockene Salze, Metalloxyde, trockene Gase, die meisten organischen Verbindungen, welche nicht Salze sind, ganz reines Wasser, ferner Harze, Seidenfäden, Kautschuk, Ebonit, Glimmer, Glas. Ist auf der Oberfläche dieser Körper Wasser hygroskopisch condensirt, so leiten sie, d. h. die condensirte Wasserschicht, die immer Spuren von Salzen enthält, leitet. Ladet man zwei gleiche Elektroskope, bis in beiden die Goldblättchen gleiche Divergenz zeigen, so sagt man, sie enthalten beide gleiche Elektricitätsmengen. Hat man das eine mit positiver, das andere mit negativer Elektricität geladen, bis die Divergenz gleich ist, und verbindet man nun die Knöpfe beider Elektroskope, so fallen die Goldblättchen in beiden vollständig zusammen, wodurch bewiesen ist, dass gleiche Mengen positiver und negativer Elektricität sich gegenseitig neutralisiren.

Eine weitere Eigenschaft der Elektricität erkennt man, wenn man einen elektrisirten Körper in die Nähe des Knopfes eines Elektroskops bringt, ohne diesen zu berühren. Dann divergiren nämlich die Goldblättchen, also auch ohne dass ihnen durch Berührung Elektricität mitgetheilt ist. Sie sind also elektrisch geworden durch die blosse Fernwirkung des geladenen Körpers. Man nennt diese Wirkung der Elektricität Influenz. Ein jeder elektrisirte (geladene) Körper influenzirt in einem Leiter Elektricität. Die so erzeugte Elektricität nennt man Influenzelektricität. Sobald der influenzirende Körper entfernt ist, verschwindet die Influenzelektricität von einem isolirten Leiter wieder. Prüft man die erzeugte Influenzelektricität darauf hin, von welcher Art sie ist (etwa durch das Schwefel-Mennigepulver), so findet man, dass auf jedem der Influenz unter-

worfenen isolirten Leiter, beide Arten von Elektricität enthalten sind, und zwar enthalten diejenigen Stellen, welche dem influenzirenden Körper am nächsten sind, die entgegengesetzte Elektricität wie dieser, die entferntesten die gleichnamige Elektricität. Zwischen ihnen ist stets ein Gebiet, in welchem gar keine Elektricität zu finden ist; dieses nennt man das neutrale Gebiet. Theoretisch ist dies eine Linie auf dem Leiter, die man deshalb die neutrale Linie nennt.

Die Influenzelektricität an den dem influenzirenden Körper benachbarten Stellen nennt man Influenz-Elektricität erster Art. Sie hat also das entgegengesetzte Zeichen wie die influenzirende Elektricität. Die andere, mit gleichen Vorzeichen versehene, nennt man Influenz-Elektricität zweiter Art.

Verbindet man einen influenzirten Leiter mit der Erde, so wird die Influenzelektricität zweiter Art möglichst weit von dem influenzirenden Körper entfernt, d. h. sie wird zur Erde abgeleitet, dagegen bleibt die Elektricität erster Art, die ungleichnamige, auf dem Körper. Man kann also nur die Influenzelektricität zweiter Art zur Erde ableiten. Isolirt man den influenzirten Leiter wieder, nachdem man ihn zur Erde abgeleitet hatte, so bleibt er also mit ungleichnamiger Elektricität geladen und, wenn man nun den influenzirenden Körper entfernt, so bleibt diese Ladung auf dem influenzirten Körper erhalten, da die zur Neutralisation nothwendige Elektricität zweiter Art eben zur Erde abgeleitet ist. Man erklärte sich früher diese Erscheinungen so, dass jeder unelektrische Körper grosse, aber gleich grosse Mengen von positiver und negativer Elektricität enthalte und dass durch die Anziehung des influenzirenden Körpers die ungleichnamige in seine Nähe gebracht, durch die Abstossung die gleichnamige entfernt würde. Die Influenzelektricität erster Art, die sich nicht zur Erde ableiten lässt, nannte man deswegen auch gebundene Elektricität.

Die Kraft, welche zwei elektrisirte kleine Körper auf einander ausüben, wurde von COULOMB[1]), später von RIESS[2]) in ihrer Abhängigkeit von der Entfernung bestimmt. In eine Drehwage (s. Elektroskope und Elektrometer), brachte COULOMB eine kupferne Standkugel, während eine bewegliche Kugel an einem horizontal aufgehängten Arm befestigt war. Wurden beide Kugeln zusammen, also gleichnamig elektrisirt, so stiessen sie sich ab und man musste den Aufhängefaden um einen bestimmten Winkel α drehen, damit der horizontale Arm in einem Winkel β von der Ruhelage aus blieb. So fanden COULOMB und nach ihm RIESS folgende zusammengehörige Werthe von α und β, denen die aus der Annahme berechneten β beigeschrieben sind, dass die Kraft umgekehrt proportional ist dem Quadrat der Entfernung.

COULOMB			RIESS		
α	β	β berechn.	α	β	β berechn.
0°	36°	—	0°	42°	—
126°	18°	18° 6′	70°	28°	27° 44′
567°	8° 30′	9° 4′	110°	23°	23° 42′

Aus diesen Versuchen wird sehr wahrscheinlich, dass die Kraft zwischen zwei Elektricitätsmengen umgekehrt variirt, wie das Quadrat der Entfernungen. Einen viel sichereren Beweis kann man indirekt aus den Induktionsversuchen entnehmen (s. u.).

[1]) COULOMB, Mém. de l'Acad. de Paris 1785, pag. 572.

[2]) RIESS, Reibungselektricität I, pag. 93.



Um die Abhängigkeit der Kraft von der Ladung der Körper zu finden, elektrisirte COULOMB die beiden Kugeln in beliebiger Weise und berührte dann die Standkugel mit einer genau gleich grossen Metallkugel, wodurch die Ladung derselben sich zwischen beide theilte und auf der Standkugel nur die Hälfte übrig blieb. So fand er, dass die Kraft proportional ist dem Produkt der Ladungen beider Körper, die auf einander wirken. Sind also e und e' diese Ladungen, oder wie man sagt, die Elektricitätsmengen (in beliebigem Maass gemessen) und ist r die Entfernung der beiden (sehr klein gedachten) Körper, so ist die Kraft K zwischen ihnen

$$K = f\,\frac{ee'}{r^2},$$

wo f eine Zahl ist und K eine abstossende Kraft ist, wenn es positiv, eine anziehende, wenn es negativ ist.

Dies ist das COULOMB'sche Gesetz der Elektrostatik. Man entnimmt daraus auch eine Einheit der Elektricitätsmenge. Man setzt nämlich diejenige Elektricitätsmenge als Einheit fest, welche auf eine gleiche, in der Entfernung 1 (1 cm) befindliche, die Kraft 1 (1 Dyne) ausübt. Dies ist die elektrostatische Einheit der Elektricitätsmenge e_s. Werden alle Elektricitätsmengen in dieser Einheit gemessen, so ist der Ausdruck des COULOMB'schen Gesetzes

$$K = \frac{ee'}{r^2}.$$

Die Dimensionen von e_s ergeben sich durch

$$[e_s] = \sqrt{Kr^2} = [M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-1}].$$

Man bezeichnet den Raum in der Umgebung eines elektrisirten Körpers als elektrisches Feld, in so fern sich in ihm elektrische Kraftäusserungen abspielen. An jeder Stelle eines elektrischen Feldes wird daher auf einen Punkt von der Ladung e eine Kraft ausgeübt ist, die proportional e ist, etwa $= Fe$. Man nennt F die Intensität des elektrischen Feldes an dieser Stelle.

II. Vertheilung der Elektricität auf Leitern.

Aus dem COULOMB'schen Gesetz folgt, dass die elektrostatische Kraft ein Potential U hat (s. Potential), dass man daher das elektrische Feld sich durchzogen denken kann von lauter Flächen gleichen Potentials. Falls eine Elektricitätsmenge im Gleichgewicht sein soll, so muss, wenn nur elektrische Kräfte auf sie wirken, das Potential an ihr einen constanten Werth haben. Nun verschiebt sich erfahrungsgemäss die Elektricität auf einem Leiter, ohne dass die Körper-Moleküle eine Einwirkung ausüben, während bei einem Isolator die Elektricität mit den Molekülen fest verbunden zu sein scheint. Daraus folgt, dass auf jedem Leiter im Falle des Gleichgewichts das Potential der Elektricität constant sein muss. Man nennt den Werth des Potentials auf einem Leiter häufig das Potentialniveau des Leiters. Daraus folgt ferner, dass im Innern eines Leiters keine freie Elektricität vorhanden sein kann, dass vielmehr die gesammte Elektricität auf der Oberfläche sich befinden muss. Denn da die Elektricitäten im Leiter frei verschiebbar sind, so ziehen sich α) bei einem nicht influenzirten Leiter (wenn man die rohe Vorstellung beibehalten will), die ungleichnamigen Electricitäten an und neutralisiren sich, es bleibt also blos die Elektricität einer Art übrig, welche durch die gegenseitigen Abstossungskräfte bis an die Oberfläche getrieben wird, wo sie durch die angrenzenden Isolatoren an der Weiterbewegung verhindert wird, β) bei einem influenzirten Leiter wird dieser Vorgang durch die Kräfte des influencirenden Leiters noch befördert, nur dass dann eben beide Arten von Elektricität auf dem

Leiter sein können. Ist V das Potential an irgend einer Stelle eines elektrischen Feldes, das von einem elektrisirten Leiter herrührt, so ist also erstens im Leiter selbst $V = C$. Zweitens ist an jeder Stelle des Feldes die Kraft, die auf die Einheit der Elektricität wirkt (die Intensität des Feldes) gleich $\frac{\partial V}{\partial \nu}$, wo $\partial \nu$ ein Element der Kraftlinie an der betreffenden Stelle ist (s. Potential). Auf der Oberfläche selbst vertheilt sich die Elektricität im Falle des Gleichgewichts so, dass eben an jeder Stelle des Leiters das Potential constant ist. Befindet sich auf einem Flächenstück $d\omega$ die Elektricitätsmenge de, so nennt man $\sigma = \frac{de}{d\omega}$ die Dichtigkeit der Elektricität auf diesem Flächenstück und es ist nach der Lehre vom Oberflächenpotential (s. Potential) für einen elektrisirten Leiter, dessen nach aussen gerichtete Normale N_a und dessen nach innen gerichtete Normale N_i ist

$$\frac{\partial V}{\partial N_i} + \frac{\partial V}{\partial N_a} = -4\pi\sigma.$$

Rührt V nur von dem Leiter her, so ist $\frac{\partial V}{\partial N_i} = 0$.

Es ist daher auch die Intensität des elektrischen Feldes an dieser Stelle

$$F = -4\pi\sigma.$$

Die Kraft, die an dieser Stelle auf die vorhandene Elektricität nach aussen wirkt, ist, da die Elektricitätsmenge $\sigma d\omega$ ist

$$K = -2\pi\sigma^2 d\omega,$$

also dem Quadrat der Dichtigkeit proportional. Sie ist nämlich gleich dem arithmetischen Mittel der auf die Einheit nach aussen und innen wirkenden Kraft multiplicirt mit der vorhandenen Elektricitätsmenge[1]). Dies gilt stets, ob nun ein Leiter nur mit Elektricität einer Art geladen ist, oder mit beiden Arten. Es kann jedoch ein Leiter nur dann beide Arten von Elektricität auf sich enthalten, wenn mindestens ein elektrisirter Körper — ein influenzirender — noch ausser ihm vorhanden ist.

Je grösser der Werth von $\frac{\partial V}{\partial N_a}$ an einem Leiter ist, um so grösser ist die Dichtigkeit an dieser Stelle. Wenn nun ein Leiter in eine Spitze ausläuft, so lässt sich leicht zeigen, dass dann σ unendlich gross wird. Denn es werde die Spitze zuerst als ein dünner Draht von dem Umfang c betrachtet und es sei A die Elektricitätsmenge auf der Längeneinheit des Drahtes. Dann ist $\sigma = \frac{A}{c}$ Nimmt also der Umfang des Drahtes fortwährend ab, während seine Länge und seine Ladung nicht Null wird, so wird $\sigma = \infty$.

Diese Eigenschaft der Spitzen zieht nun wichtige Folgerungen nach sich. Da die Dichtigkeit an einer Spitze theoretisch unendlich gross, in Wirklichkeit jedenfalls sehr gross ist, so ist auch die Kraft, welche an einer Spitze die Elektricität nach aussen zu treiben sucht, sehr gross. Da aber die Eigenschaft der Isolatoren, die Elektricität nicht durch sich hindurchzulassen, keine absolute ist, sondern eine graduelle ist, so wird durch diese grosse Kraft an einer Spitze die Isolationsfähigkeit der meisten Isolatoren überwunden und daher strömt aus einer Spitze die Elektricität in den umgebenden Isolator hinein. Man kann daher einem mit einer Spitze versehenen Leiter nur eine sehr geringe Ladung ertheilen, da die Dichtigkeit an der Spitze bald so gross wird, dass alle neu hinzugeführte

1) MAXWELL, Treatise on Electr. and Magnetism I. No. 79. 94.

Elektricität ausströmt. Befestigt man weiter eine Spitze an einem influenzirten Leiter und zwar an der Seite, wo die Influenzelektricität zweiter Art entsteht, so strömt diese ohne Weiteres aus, der Leiter bleibt mit der Influenzelektricität erster Art geladen. Befestigt man die Spitze an der dem influenzirenden Körper zunächst liegenden Stelle, so strömt die Elektricität erster Art aus, der Körper bleibt mit der Elektricität zweiter Art, der gleichnamigen, geladen. Zugleich aber findet an derjenigen Stelle des influenzirenden Körpers, welche der Spitze gegenüberliegt, eine Anhäufung von Elektricität statt, wegen der starken Influenz, es bildet sich also dort eine grosse Dichtigkeit derselben, und daher strömt auch von dem influenzirenden Körper die Elektricität nach aussen. Das Resultat ist also, dass der influenzirende Körper weniger Elektricität enthält als früher, der influenzirte aber mit derselben Elektricität geladen ist, wie dieser, nämlich mit der Influenzelektricität zweiter Art. Dieses Resultat, das man immer erreicht, wenn man einem geladenen Körper einen andern mit einer Spitze versehenen nähert, sieht so aus, als ob die Spitze von dem influenzirenden Körper Elektricität auf den influenzirten gesaugt hätte. Man bezeichnet deshalb auch diese Erscheinung als Saugwirkung der Spitzen und wendet sie an, wenn man influenzirte Körper mit derselben Elektricität laden will, welche der influenzirende besitzt.

Die Bedingung, dass ein Leiter im elektrischen Gleichgewicht constantes Potentialniveau haben muss, führt sofort zu der Lösung folgender Aufgaben der Elektrostatik:

1) Es ist ein Leiter von bestimmter Form gegeben, und es ist die gesammte Elektricitätsmenge gegeben, mit der er geladen ist — es wird gefragt a) wie gross ist die Dichtigkeit an jedem Punkt der Oberfläche des Leiters, b) wie gross ist sein Potential?

2) Es ist ein neutraler und isolirter Leiter gegeben, der influenzirt wird von einem gegebenen festen elektrischen System, es wird gefragt a) wie gross ist die Dichtigkeit der Elektricität an jedem Punkte, b) wie gross ist das Potential des Leiters?

3) Es ist ein neutraler zur Erde abgeleiteter Körper gegeben und ein influenzirendes festes System — wie gross ist die Dichtigkeit und die influenzirte Elektricitätsmenge des Leiters?

4) Es sind zwei oder mehr sich gegenseitig influenzirende Leiter gegeben, wie ist die Vertheilung der Elektricität auf ihnen und wie gross sind die Ladungen oder Potentiale der Leiter?

Die Lösung der ersten Aufgabe ist folgende:

Man hat eine Funktion V zu suchen, die überall der Gleichung $\Delta V = 0$ genügt, die im Unendlichen gleich Null wird und die am ganzen Leiter constant ist. Dann ist der Werth dieser Constante das Potentialniveau und es ist

$$\sigma = -\frac{1}{4\pi}\frac{\partial V}{\partial N_a},$$

wobei $E = \int \sigma d\omega$, $d\omega$ ein Element der gegebenen Fläche und das letzte Integral über die ganze Oberfläche auszudehnen ist.

Ist C der Werth des Potentialniveaus des Leiters, so nennt man $\varkappa = \frac{E}{C}$ die Capacität des Leiters. Sie hängt nur von den Dimensionen des Leiters ab, nicht von der Ladung.

Die weiteren Aufgaben werden in ähnlicher Weise gelöst. Es sei U das Potential der gegebenen influenzirenden Kräfte. Es bildet sich dann durch

Scheidung auf dem Leiter eine elektrische Schicht S, deren variable Dichte σ sei. Uebt diese Schicht für sich das Potential V aus, so muss für jeden Punkt des Leiters

$$U + V = const$$

sein. Ferner muss für jeden Punkt der Oberfläche sein

$$\sigma = -\frac{1}{4\pi}\left(\frac{\partial V}{\partial N_i} + \frac{\partial V}{\partial N_a}\right),$$

aber es muss auch sein

$$0 = \frac{\partial U}{\partial N_i} + \frac{\partial V}{\partial N_i},$$

also

$$\sigma = -\frac{1}{4\pi}\frac{\partial}{\partial N_a}(U + V).$$

Bezeichnen wir die Grösse $V + U$ mit φ, so ist also

$$\sigma = -\frac{1}{4\pi}\frac{\partial \varphi}{\partial N_a}.$$

Für einen isolirten Leiter ist ferner die gesammte influencirte Elektricitätsmenge gleich 0, also

$$E = \int_O \sigma\, d\omega = 0.$$

wenn $d\omega$ ein Flächenelement der Oberfläche O ist. Ist der Leiter ein Hohlkörper, dessen beide Oberflächen, die innere O_i, die äussere O_a sein mögen, und befindet sich eine influenzirende Elektricitätsmenge E im Innern des Hohlraums, so ist zunächst

$$\int_{O_i} \frac{\partial \varphi}{\partial N_a}\, d\omega + \int_{O_a} \frac{\partial \varphi}{\partial N_a}\, d\omega = 0.$$

Nun folgt aber aus dem Green'schen Satz, dass, wenn im Innern eines Hohlraums ein elektrisirter Körper mit der Elektricitätsmenge E vorhanden ist, dass dann an der inneren Oberfläche eine Elektricitätsmenge $-E$ entsteht. Denn es ist

$$\int \Delta\varphi\, d\tau = +\int_{O_i} \frac{\partial \varphi}{\partial N_a}\, d\omega$$

oder

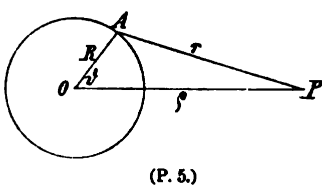
$$\int \rho\, d\tau = E = -\int \sigma_i\, d\omega.$$

Daraus folgt, dass die äussere Oberfläche unseres isolirten Leiters die Elektricitätsmenge $+E$ enthält. Nun kann man aber die äussere Oberfläche sich unendlich gross denken, wodurch ihr Potential gleich Null wird. Es bleibt daher im ganzen Innern $\varphi = const$, wo $\varphi = U + V$ und V nur von der Elektrisirung der inneren Oberfläche abhängt. Man kann daher auch die äussere Oberfläche zur Erde ableiten, ohne innen etwas zu ändern. Auf die Form des influenzirenden Körpers kommt es gar nicht an. Sein $+E$ inducirt auf O_i die Elektricitätsmenge $-E$ und es ist überall $V + U = const$. Bringt man also, um dies zu verificiren, eine leitende Vollkugel, mit $+E$ geladen, in einen von zwei Halbkugeln gebildeten kugelförmigen Raum, so wird auf deren Innenseite $-E$ erzeugt, auch wenn man die Halbkugeln aussen mit der Erde verbindet. Wenn das der Fall ist, so muss durch Herstellung einer leitenden Verbindung zwischen der Vollkugel (K) und der inneren Oberfläche (O_i) die Elektricität von beiden sich vollständig ausgleichen, die innere Kugel muss ganz unelektrisch werden, wie stark sie auch elektrisirt war. Dieser wichtige Versuch wurde von Caven-

DISH zuerst angestellt und von MAXWELL[1]) wiederholt. Durch Prüfung an einem sehr empfindlichen Elektrometer zeigte sich die Kugel K nach dieser Operation als ganz unelektrisch.

Dieser Versuch ist ein indirekter, aber genauer Beweis für die Richtigkeit des COULOMB'schen Gesetzes. Es lässt sich zeigen, dass nur, wenn die Kraft gleich $\frac{ee'}{r^2}$ ist, dieses Resultat folgt. Falls die Vollkugel K (mit E geladen) und die Hohlkugel concentrisch sind, so muss sich die Electricität sowohl auf K wie auf O_i gleichmässig vertheilen. Wenn nun unser Resultat richtig ist, so muss auf O_i immer dieselbe Elektricitätsmenge $-E$ in derselben Vertheilung sein, wie klein auch die influencirende Kugel K ist, falls sie nur mit $+E$ geladen und concentrisch mit der Hohlkugel ist. Das Potential an jeder Stelle des Raumes ist $\varphi = U + V$. V bleibt aber ganz unverändert, wenn auch K kleiner gemacht wird. Daher folgt, dass das Potential U einer geladenen Kugel unabhängig von deren Radius R ist. Das gilt aber eben nur für das COULOMB'sche Kraftgesetz.

Denn es sei die Kraft zwischen zwei Elektricitätsmengen e und e' in der Entfernung r gleich $ee'\varphi(r)$ und es sei $\psi(r) = e\int\varphi(r)dr$. Dann sind die Kraftcomponenten von e auf $e' = 1$



(P. 5.)

$$X = -\frac{\partial\psi}{\partial x} \qquad Y = -\frac{\partial\psi}{\partial y} \qquad Z = -\frac{\partial\psi}{\partial z},$$

ψ ist also das Potential dieser Kraft. Wir berechnen das Potential einer Kugel K (Radius R), deren Oberfläche gleichmässig mit der Gesammtelektricitätsmenge E geladen sei, auf einem äusseren Punkt P in der Entfernung ρ vom Kugelmittelpunkt (Fig. 5). An einem Element $d\omega$ bei A befindet sich die Elektricitätsmenge $e = \frac{E}{4\pi R^2} d\omega$ und das Potential der ganzen Kugel ist

$$U = \frac{E}{4\pi R^2}\int\psi(r)\,d\omega.$$

Ist ϑ der Winkel AOP, so ist

$$U = \frac{E}{4\pi}\int_0^{2\pi}\psi(r)\sin\vartheta\,d\vartheta$$

Da aber

$$r^2 = R^2 + \rho^2 - 2R\rho\cos\vartheta,$$

also

$$\sin\vartheta\,d\vartheta = \frac{r}{R\rho}dr$$

ist, so ist

$$U = \frac{E}{4\pi R\rho}\int_{\rho-R}^{\rho+R}\psi(r)\,r\,dr.$$

Nun sei $\int\psi(r)\,r\,dr = g(r)$ gesetzt, so ist

$$U = \frac{E}{4\pi R\rho}[g(\rho+R) - g(\rho-R)].$$

Dies soll unabhängig von R sein für jedes ρ. Nun ist

$$g(\rho+R) = g(\rho) + \frac{dg}{d\rho}R + \frac{1}{2}\frac{d^2g}{d\rho^2}R^2 + \frac{1}{2\cdot 3}\frac{d^3g}{d\rho^3}R^3 + \ldots$$

$$g(\rho-R) = g(\rho) - \frac{dg}{d\rho}R + \frac{1}{2}\frac{d^2g}{d\rho^2}R^2 - \frac{1}{2\cdot 3}\frac{d^3g}{d\rho^3}R^3 + \ldots$$

also

[1]) MAXWELL, Treatise on Electricity and Magnetisme I., pag 79.

$$U = \frac{E}{4\pi R\rho}\left[\frac{2\,dg}{d\rho}R + \frac{2}{2\cdot 3}\frac{d^3g}{d\rho^3}R^3 + \ldots\right]$$

oder

$$U = \frac{E}{4\pi\rho}\left[\frac{2\,dg}{d\rho} + \frac{2}{2\cdot 3}\frac{d^3g}{d\rho^3}R^2 + \frac{2}{2\cdot 3\cdot 4\cdot 5}\frac{d^5g}{d\rho^5}R^4 + \ldots\right].$$

Damit dies von R unabhängig sei, muss

$$\frac{d^3g}{d\rho^3} = 0 \qquad \frac{d^5g}{d\rho^5} = 0$$

u. s. w. sein, also

$$\frac{d^2g}{d\rho^2} = const = a \qquad \frac{dg}{d\rho} = a\rho + b.$$

Da wir die Kugel beliebig klein nehmen können, so ist auch

$$\frac{dg}{dr} = r\cdot\psi(r) = ar + b,$$

also

$$\psi(r) = a + \frac{b}{r}.$$

Das Potential ψ kann also bis auf eine Constante nur von der Form $\frac{b}{r}$ sein, d. h. die Kraft $\varphi(r)$ kann nur von der Form $\frac{c}{r^2}$ sein. Das ist das Coulomb'sche Gesetz.

Die Vertheilung der Elektricität auf einem Leiter, der unter dem Einfluss von äusseren influenzirenden Kräften steht und entweder isolirt oder zur Erde abgeleitet ist, bestimmt sich stets aus folgenden Gleichungen. Es sei U das Potential der äusseren, influenzirenden Kräfte, V das Potential der Schicht auf dem Leiter, es sei σ die gesuchte Dichtigkeit, dann ist für den Leiter

$$U + \int\frac{\sigma\,d\omega}{r} = C$$

$$V = \int\frac{\sigma\,d\omega}{r}$$

$$\frac{\partial V}{\partial N_i} + \frac{\partial V}{\partial N_a} = -4\pi\sigma.$$

Im Falle der Isolirung des Leiters ist ferner

$$\int\sigma\,d\omega = 0.$$

Im Falle, dass der Leiter zur Erde abgeleitet ist, ist

$$C = 0.$$

Im ersten Falle hat man C und σ, im letzteren Falle σ und $E = \int\sigma\,d\omega$ zu suchen.

Die Capacität eines Leiters ist stets gleich dem Verhältniss seiner Elektricitätsmenge zu seinem Potential, vorausgesetzt, dass alle in der Nähe befindlichen Leiter auf dem Potential 0, d. h. zur Erde abgeleitet sind.

Die Lösung dieser elektrostatischen Aufgaben lässt sich gewöhnlich nicht direkt so angreifen, dass die Oberfläche gegeben ist, für welche das Potential constant sein soll und dass dann V gesucht wird. Vielmehr ist der Weg, der eingeschlagen wurde, ein umgekehrter. Man sucht Lösungen der Gleichung $\Delta V = 0$ und bestimmt dann diejenigen Flächen, auf welchen V constant ist oder sonstige vorgeschriebene Werthe hat. Diese Flächen geben im ersten Fall diejenigen Leiterflächen an, für welche das Problem der Elektricitätsvertheilung ohne influenzirende Kräfte, im zweiten Fall diejenigen, für welche das Problem der Elektricitätsvertheilung unter dem Einfluss influenzirender Kräfte zu lösen ist.

Man erhält passende Lösungen der Gleichung $\Delta V = 0$ zunächst durch Specialisirung derselben, indem man eine oder zwei der Variablen als constant ansieht, dann durch Umformung derselben in andere, krummlinige Coordinaten. Weitere Lösungen erhält man durch die Methode der elektrischen Bilder[1]) und durch die Methode der conjugirten Funktionen[2]). Doch können diese Lösungen, die im Allgemeinen mehr von mathematischem als von physikalischem Interesse sind, hier nicht angeführt werden[3]).

III. Arbeit und Energie im elektrischen Feld.

Nach der dynamischen Definition des Potentials (s. Potential) ist das elektrostatische Potential eines Systems an einer bestimmten Stelle gleich derjenigen Arbeit, welche gegen die vorhandenen Kräfte geleistet werden muss, wenn man die Einheit der Elektricitätsmenge von einer Stelle, wo das Potential als Null angenommen wird (der Erde) bis zu der betrachteten Stelle bringt.

Wird also die Elektricitätsmenge δe von der Erde zu einer Stelle gebracht, wo das Potential V ist (ohne dass sich dieses Potential dabei ändert), so ist die dazu nöthige Arbeit

$$\delta W = V \delta e.$$

Daraus lässt sich die Arbeit berechnen, welche nöthig ist, um ein System elektrisch zu laden.

Ist nämlich das Potential an einer Stelle P herrührend von einem System A gleich V_1, und herrührend von einem System B gleich V_2, so ist es, wenn beide Systeme wirken, gleich $V_1 + V_2$. Daraus folgt, dass wenn alle Ladungen eines Systems $n$fach so gross werden, als sie waren, dass dann auch das Potential an einer Stelle P $n$fach so gross wird, als es war.

Nun denken wir uns ein System, aus Leitern und Isolatoren bestehen, dessen Theile die Ladungen $e_1, e_2 \ldots e_m$ zum Schluss haben und denken uns die Ladungen so bewerkstelligt, dass allen Körpern gleichmässig Elektricität zugeführt werde, d. h. dass zu einer bestimmten Zwischenzeit die Ladungen seien $ne_1, ne_2, ne_3 \ldots ne_m$, wobei n ein echter Bruch ist. Dann sind auch die Potentiale aller Punkte des Systems in diesem Moment $nV_1, nV_2 \ldots nV_m$, wenn $V_1, V_2 \ldots V_m$ die Endpotentiale sind.

Wir führen nun einem Punkt, z. B. dem $i$ten, der jetzt das Potential nV_i hat, eine unendlich kleine Elektricitätsmenge $e_i dn$ zu. Dazu müssen wir die Arbeit aufwenden

$$dW_i = V_i n e_i dn.$$

Thun wir das Entsprechende mit allen Punkten, so ist die nöthige Arbeit

$$dW = \sum V_i e_i n dn.$$

Die vollständige Ladung des Systems erreichen wir, wenn wir n von 0 bis 1 variiren lassen, es ist also

$$W = \sum V_i e_i \int_0^1 n dn = \tfrac{1}{2} \sum V_i e_i.$$

Die Arbeit, welche nöthig ist, um ein System so zu laden, dass seine einzelnen Punkte die Elektricitätsmengen e_i und die Potentiale V_i haben, ist,

$$W = \tfrac{1}{2} \sum e_i V_i.$$

---

1) William Thomson, Cambridge and Dublin Math. Journal pag. 215, 1848.

2) Helmholtz, Berliner Monatsbericht 1868. Ges. Abhandl. I, pag. 146.

3) Man findet diese Methoden und die daraus resultirenden Lösungen des Vertheilungsproblems in den Werken von Maxwell, Mascart und Joubert u. A.

Diese Arbeit steckt dann als potentielle Energie in dem System. Besteht das System bloss aus n Leitern, sind deren Potentiale $A_1, A_2 \ldots A_n$ und deren Ladungen $E_1, E_2 \ldots E_n$, so ist

$$W = \tfrac{1}{2}(A_1 E_1 + A_2 E_2 + \ldots A_n E_n).$$

Das Potential jedes Leiters hängt ab von den Ladungen aller Leiter und ist, wie aus dem obigen hervorgeht, eine lineare Funktion dieser Ladungen. Es ist also etwa

$$A_1 = p_{11} E_1 + p_{12} E_2 + p_{13} E_3 = \ldots = \sum p_{1i} E_i.$$
$$A_2 = p_{21} E_1 + p_{22} E_2 + p_{23} E_3 = \ldots = \sum p_{2i} E_i.$$
$$\vdots$$
$$A_n = p_{n1} E_1 + p_{n2} E_2 + p_{n3} E_3 = \ldots = \sum_i p_{ni} E_i.$$

Die Coëfficienten p nennt Maxwell[1]) Potentialcoëfficienten. Es ist p_{rs} gleich dem Potential, welches der $r$te Leiter hat, wenn er sowohl wie alle andern Leiter nicht elektrisirt sind, mit Ausnahme des Leiters s, der die Elektricitätsmenge $E_s = 1$ enthält.

Durch einfache Betrachtungen ergiebt sich, dass $p_{rs} = p_{sr}$ ist.

Indem man die obigen n linearen Gleichungen nach den E_i auflöst, erhält man

$$E_1 = q_{11} A_1 + q_{12} A_2 + q_{13} A_3 + \ldots q_{1n} A_n = \sum q_{1i} A_i$$
$$E_2 = q_{21} A_1 + q_{22} A_2 + q_{23} A_3 + \ldots q_{2n} A_n = \sum q_{2i} A_i$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$E_n = q_{n1} A_1 + q_{n2} A_2 + q_{n3} A_3 + \ldots q_{nn} A_4 = \sum q_{ni} A_i.$$

Die Coëfficienten q_{rr}, mit gleichen Indices, bedeuten die Capacitäten der betreffenden Leiter. Es ist die Capacität q_{rr} gleich derjenigen Elektricitätsmenge, welche auf dem $r$ten Leiter vorhanden ist, wenn er selbst auf dem Potential 1 ist, während alle andern Leiter auf dem Potential 0, d. h. zur Erde abgeleitet sind, oder es ist q_{rr} gleich dem Verhältniss der Ladung E_r zum Potential A_r unter diesen Bedingungen.

Die Capacität eines Leiters hängt also ab von den sonst noch vorhandenen elektrischen Systemen. Spricht man von der Capacität eines Leiters schlechtweg, ohne die Anwesenheit äusserer Systeme zu charakterisiren, so versteht man darunter die Capacität, wenn kein anderer elektrisirter Körper in der Nähe ist.

Die Coëfficienten q_{rs} nennt man Induktionscoëfficienten. Er ist q_{rs} gleich der Ladung des $r$ten Leiters, wenn dieser selbst, sowie alle andern Leiter des Systems zur Erde abgeleitet sind, mit Ausnahme des $s$ten Leiters, der auf dem Potential 1 ist.

Da die Capacitaten wie die Induktionscoëfficienten jede gleich einer Elektricitätsmenge E dividirt durch ein Potential V sind, da ferner das Produkt EV eine Arbeit W ergiebt, so sind die Dimensionen von

$$[q_{rr}] = [q_{rs}] = \frac{E}{V} = \frac{E^2}{W} = \frac{ML^3T^{-2}}{ML^2T^{-2}} = L.$$

Die Capacitäten und Induktionscoëfficienten sind also von der Dimension einer Länge.

Von den vielen Sätzen, die über die Grössen q_{rr}, q_{rs}, p_{rs} abzuleiten sind, und die in dem angeführten Werke von Maxwell enthalten sind, ist einer besonders wichtig, nämlich:

[1]) Maxwell, Treatise on Elektricity and Magnetisme 2. edition I. 87.

Ein neu eingeführter abgeleiteter Leiter vergrössert die Capacitäten und verkleinert die numerischen Beträge der Induktionscoëfficienten der schon vorhandenen Leiter.

Es soll also bewiesen werden, dass die Capacität eines Leiters R vergrössert wird, wenn ein neuer Leiter in das System eingeführt wird, und dass seine Induktionscoëfficienten verkleinert werden.

Wir geben dem Leiter R ein Potential 1 und machen die Potentiale aller andern Leiter gleich Null. Dann ist $E_r = q_{rr}$. Der neu eingeführte Leiter wird durch Influenz entgegengesetzt geladen, wie R, also negativ. Er inducirt daher in allen Leitern positive Elektricitätsmengen. Daher wird die Elektricitätsmenge auf R grösser, etwa $E_r + \varepsilon_r$ und daher seine Capacität grösser. Ferner aber befinden sich auf allen andern, zur Erde abgeleiteten Leiter negative Elektricitätsmengen. Diese werden also durch die neue Influenz numerisch verringert, und daher werden die Induktionscoëfficienten q_{rs} numerisch kleiner.

IV. Theorie der elektrischen Ansammlungsapparate.

Einen Apparat, der aus zwei einander nahe gegenüber stehenden Leitern besteht, von denen der eine mit einer Elektricitätsquelle, der andere mit der Erde verbunden wird, nennt man einen Ansammlungsapparat. Wendet man auf einen solchen den eben abgeleiteten Satz an, so findet man: Die Capacität eines Leiters wird grösser, wenn noch ein anderer zur Erde abgeleiteter Leiter in seiner Nähe ist. Verbindet man also einen alleinstehenden Leiter von der Capacität $\varkappa$ mit einer Elektricitätsquelle, die Elektricität von bestimmtem Potential V giebt, z. B. mit einer Elektrisirmaschine (s. d.) oder einer elektrischen Batterie (s. d.), so erhält der Leiter eine Elektricitätsmenge

$$E = \varkappa V.$$

Mehr Elektricität kann er nicht aufnehmen. Wird dagegen dem Leiter ein anderer, abgeleiteter gegenübergestellt, so wird seine Capacität grösser, $\varkappa'$, und er fasst jetzt eine Elektricitätsmenge

$$E' = \varkappa' V.$$

Das Verhältniss $\frac{E'}{E} = \frac{\varkappa'}{\varkappa}$ nennt man die Verstärkungszahl des Ansammlungsapparates.

In wenigen Fällen lässt sich die Capacität eines Ansammlungsapparates theoretisch berechnen.

a) Zwei parallele, unendlich ausgedehnte Ebenen.

Sind A und B die Potentialniveaus dieser beiden Ebenen, c ihr Abstand, die z-Axe senkrecht zu ihnen, so ist die Potentialgleichung hier

$$\frac{d^2 V}{dz^2} = 0,$$

welche als Lösung ergiebt:

$$V = A + (B - A)\frac{z}{c}.$$

Daraus folgt die Dichtigkeit der Elektricität auf der Platte mit dem Potential A

$$\sigma_1 = \frac{1}{4\pi}\frac{A-B}{c},$$

auf der anderen Platte

$$\sigma_2 = -\frac{1}{4\pi}\frac{A-B}{c}.$$

Auf einem Stück von der Grösse S liegt also die Elektricitätsmenge

$$E_1 = S\sigma_1 \qquad E_2 = S\sigma_2.$$

Daher ist die Capacität dieses Flächenstückes S (wenn die andere Platte ihm gegenüber steht)

$$K = \frac{S}{4\pi c}.$$

b) Zwei concentrische Kugeln von den Radien a und b ($b > a$) und den Potentialen A und B.

Hier ist das Potential zwischen den Kugeln jedenfalls nur abhängig von dem Abstand vom Mittelpunkt r, genügt also der Gleichung

$$\frac{d^2 V}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dV}{dr} = 0,$$

woraus

$$V = C_1 + \frac{C_2}{r}$$

folgt.

Die Constanten bestimmen sich durch

$$A = C_1 + \frac{C_2}{a}$$

$$B = C_1 + \frac{C_2}{b},$$

also

$$V = \frac{A - B}{r}\,\frac{ab}{b - a}.$$

Die Dichtigkeit σ_a an der Kugelfläche a ist

$$\sigma_a = \frac{A - B}{4\pi a^2}\,\frac{ab}{b - a}.$$

Die Dichtigkeit σ_b an der anderen Kugelfläche ist

$$\sigma_b = \frac{B - A}{4\pi b^2}\,\frac{ab}{b - a}.$$

Die gesammten Elektricitätsmengen E_a und E_b auf den Kugelflächen sind daher

$$E_a = -E_b = \frac{ab}{b - a}(A - B).$$

Die Capacität des Apparates erhalten wir, wenn wir $B = 0$ setzen, als das Verhältniss $\frac{E_a}{A}$. Dieses ist

$$\varkappa_1 = \frac{E_a}{A} = \frac{ab}{b - a}.$$

Wäre die abgeleitete Kugelschale nicht in der Nähe, so wäre das Potential an der Kugeloberfläche

$$A = \frac{C}{a}.$$

Die Dichtigkeit wäre

$$\sigma_1 = \frac{1}{4\pi}\,\frac{C}{a^2} = \frac{1}{4\pi}\,\frac{A}{a}.$$

Die gesammte Elektricitätsmenge wäre $E = 4\pi a^2 \sigma_1 = Aa$, also die Capacität

$$\varkappa = \frac{E}{A} = a.$$

Diesen Werth erhalten wir auch, wenn wir in $\varkappa_1$ setzen $b = \infty$.

Die Verstärkungszahl dieses Ansammlungsapparates ist also

$$\frac{\varkappa_1}{\varkappa} = \frac{b}{b - a};$$

sie wird daher um so grösser, je näher Kugel und Schale einander sind.

c) Zwei unendlich lange coaxiale Cylinderflächen.

Die Radien beider Cylinder seien a und b ($b > a$). Ihre Potentialniveaus A und B.

Die Gleichung $\Delta V = 0$ wird hier

$$\frac{d^2 V}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dV}{dr} = 0,$$

welche für V, mit Berücksichtigung der Grenzbedingungen, den Werth giebt

$$V = \frac{A \log \frac{b}{r} + B \log \frac{r}{a}}{\log \frac{b}{a}}.$$

Die Dichtigkeiten an beiden Flächen werden

$$\sigma_a = \frac{1}{4\pi}\frac{A - B}{a \log \frac{b}{a}}, \qquad \sigma_b = \frac{1}{4\pi}\frac{B - A}{b \log \frac{b}{a}}.$$

Auf einem Stück von der Länge L sind daher die Elektricitätsmengen enthalten

$$E_a = - E_b = \frac{1}{2}\frac{A - B}{\log \frac{b}{a}} L.$$

Setzt man $B = 0$, so giebt $\frac{E_a}{A}$ die Capacität $\varkappa$ des inneren Cylinderstückes bei Gegenwart des äusseren, also ist

$$\varkappa = \frac{1}{2}\frac{L}{\log \frac{b}{a}}.$$

d) Während die Vertheilung der Elektricität auf diesen Flächen leicht zu ermitteln war, ist es augenscheinlich, dass man bei praktisch ausführbaren Ansammlungsapparaten oder Condensatoren complicirtere Verhältnisse hat. Insbesondere hat ja jedes Metallstück, welches zu einer Condensatorfläche benutzt wird, zwei Seiten und die obigen Formeln beziehen sich nur auf die einander gegenüberliegenden Seiten beider Platten. Aber wenigstens für den einen, wichtigen Fall des ebenen Condensators hat KIRCHHOFF[1]) die Rechnung streng durchführen können, wobei er also auch die Dicke der Platte berücksichtigt, während CLAUSIUS[2]) die Lösung nur für verschwindend kleine Dicke gegeben hatte.

Das Resultat der KIRCHHOFF'schen Rechnung ist folgendes. Es seien zwei kreisförmige Platten vom Radius R gegeben, $2a$ sei ihr Abstand, b die Dicke jeder Platte.

Die Platte 1 habe zunächst das Potential $V = 1$, die Platte 2 das Potential $V = -1$.

Dann ist die gesammte Elektricitätsmenge auf der einen (E_1') und der anderen Platte (E_2')

$$E_1' = - E_2' = \frac{R^2}{4a} + \frac{R}{2\pi}\left(\log \frac{4\pi(2a + b)R}{ea^2} + \frac{b}{2a}\log \frac{2a + b}{b}\right).$$

Hierin ist e die Basis der natürlichen Logarithmen. Hat dagegen die Platte 1 das Potential 1 und die Platte 2 auch das Potential + 1, so sind die Elektricitätsmengen auf ihnen

$$E_1'' = E_2'' = \frac{R}{\pi}.$$

---

[1]) KIRCHHOFF, Berl. Monatsbericht 1877. Ges. Abh. pag. 101.

[2]) CLAUSIUS, POGG. Ann., Bd. 86, pag. 161. 1852.

Aus diesen beiden Gleichungen folgt das allgemeine Resultat: Wenn die Platte 1 das Potential A, die Platte 2 das Potential B hat, so ist

$$E_1 = \frac{A-B}{2}\left[\frac{R^2}{4a} + \frac{R}{2\pi}\left(log\,\frac{4\pi(2a+b)R}{ea^2} + \frac{b}{2a}\,log\,\frac{2a+b}{b}\right)\right] + \frac{A+B}{2}\,\frac{R}{\pi},$$

$$E_2 = \frac{B-A}{2}\left[\frac{R^2}{4a} + \frac{R}{2\pi}\left(log\,\frac{4\pi(2a+b)R}{ea^2} + \frac{b}{2a}\,log\,\frac{2a+b}{b}\right)\right] + \frac{A+B}{2}\,\frac{R}{\pi}.$$

Daraus ergiebt sich die Capacität $\varkappa$ des Condensators, wenn man $B = 0$ setzt, als

$$\varkappa = \frac{E}{A} = \frac{R^2}{8a} + \frac{R}{4\pi}\left[2 + log\frac{4\pi(2a+b)R}{ea^2} + \frac{b}{2a}\,log\,\frac{2a+b}{b}\right].$$

In derselben Abhandlung bestimmte Kirchhoff auch die Elektricitätsvertheilung auf einem Thomson'schen Schutzringcondensator. Derselbe besteht aus einer metallischen cylindrischen Büchse, deren horizontaler Boden (von der Dicke b) aus zwei Theilen besteht, einem inneren kreisförmigen Stück, welches die Collectorplatte heisst und einem äusseren Kreisring. Der Zwischenraum zwischen beiden sei $2c$, und es sei $R - c$ der Radius der Collectorplatte. Im kleinen Abstand a von der Collektorplatte, unterhalb des Bodens, befindet sich eine Metallplatte von gleicher Grösse. Diese sei auf dem Potential 0, während die Collectorplatte und die ganze Büchse auf dem Potential 1 sei. Wenn dann der Zwischenraum $2c$ als sehr klein gegen b angesehen werden kann, dann ist die Elektricitätsmenge auf der Collektorplatte (das ist hier zugleich die Capacität $\varkappa$ des Condensators) durch folgende Grössen bestimmt.

Es sei

$$\frac{c}{a} = tang\,\beta_0$$

und

$$2\left(1 + \frac{\beta_0}{tang\,\beta_0} + \frac{b}{c}\,\frac{\pi}{2}\right) = -\,log\,q$$

gesetzt, dann ist

$$\varkappa = \frac{R^2}{4a} - \frac{R}{\pi}\,(\beta_0\,tang\,\beta_0 + log\,cos\,\beta_0 + 4q\,sin^2\beta_0).$$

Eine andere Formel für diesen Schutzringcondensator hat Maxwell[1]) abgeleitet. Haben a und c dieselbe Bedeutung, bedeutet aber R' den Radius der Collektorplatte, so ist nach Maxwell

$$\varkappa = \frac{R'^2}{4a} + \frac{1}{4}\,\frac{Rc}{a+\alpha}\left(1 + \frac{c}{2R}\right).$$

$$\alpha = \frac{c}{\pi}\,log\,2.$$

Beide Formeln stimmen gut mit den Beobachtungen überein, wie Himstedt zeigte[2]).

Eine Reihe weiterer interessanter Aufgaben aus diesem Gebiet hat Maxwell[3]) bearbeitet.

Falls der Ansammlungsapparat aus zwei nahezu parallelen, sehr nahe bei einander liegenden leitenden Flächen besteht, wie es gewöhnlich der Fall ist, so lassen sich die elektrischen Verhältnisse leicht annähernd verfolgen.[4]) Wir legen eine Normale zu den beiden Flächen, welche diese in den Punkten P_1

[1]) Maxwell, Elektricität und Magnetismus. Deutsche Uebers. I., pag. 320.

[2]) Himstedt, Wied. Ann. Bd. 35, pag. 126. 1888. Bd. 36, pag. 759. 1889.

[3]) Maxwell l. c. Bd. I., pag. 293—330.

[4]) Clausius, Mech. Wärmetheorie 2, pag. 39. 1879.

und P_2 treffen und nehmen diese Normale zur z-Axe. Es seien V_1 und V_2 die Potentiale der beiden Flächen und c ihr Abstand. Das Potential an irgend einer Stelle der Normalen zwischen beiden Flächen im Abstand δz von P_1 ist dann

$$V = V_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_1 \delta z + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right) \delta z^2 + \ldots$$

Dies auf den Punkt $P_2 (\delta z = c)$ angewendet, giebt

$$V_2 = V_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_1 d + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2 V}{d z_2}\right) c^2 + \ldots$$

Dagegen ist an einem Punkte auf der Fläche 1 mit den unendlich kleinen Coordinaten (von P_1 aus gerechnet) dx und dz das Potential gleich V_1, also

$$O = \left(\frac{d V}{d x}\right)_1 dx + \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_1 dz + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right) dx^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial y}\right)^2 dz^2 + \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial z} dx\, dz.$$

Ist nun R_1 der Krümmungsradius der Fläche in der xz Ebene, so ist

$$dz = \pm \tfrac{1}{2} R_1 dx^2,$$

also

$$\left(\frac{d V}{d x}\right)_1 dx + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{d^2 V}{d x^2}\right)_1 \mp \frac{1}{R_1}\left(\frac{d V}{d z}\right)_1\right] dx^2 + \ldots = 0.$$

Da dies für jedes dx gilt, so folgt

$$\left(\frac{d V}{d x}\right)_1 = 0 \qquad \left(\frac{d^2 V}{d x^2}\right)_1 = \pm \frac{1}{R_1}\left(\frac{d V}{d z}\right)_1.$$

Ebenso ergiebt sich, wenn R_2 der Krümmungsradius in der yz-Ebene ist

$$\left(\frac{d V}{d y}\right)_1 = 0 \qquad \left(\frac{d^2 V}{d y^2}\right)_1 = \pm \frac{1}{R_2}\left(\frac{d V}{d y}\right)_1.$$

Da nun $\Delta V = 0$ sein muss, so ist

$$\frac{d^2 V}{d z^2} = -\left(\pm \frac{1}{R_1} \pm \frac{1}{R_2}\right) \frac{d V}{d z}.$$

Die Summe $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ ist unabhängig von der Wahl der x und y Coordinaten.

Da nun $\left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_1 = -4\pi\sigma_1$ ist, so ergiebt sich, wenn man bei den Gliedern erster Orduung von $\left(\frac{1}{R_1} \pm \frac{1}{R_2}\right)$ stehen bleibt:

$$V_2 - V_1 = -4\pi\sigma_1 c \left[1 + \frac{c}{2}\left(\frac{1}{R_1} \pm \frac{1}{R_2}\right)\right],$$

also

$$\sigma_1 = \frac{V_1 - V_2}{4\pi c}\left[1 + \frac{c}{2}\left(\frac{1}{R_1} \pm \frac{1}{R_2}\right)\right].$$

Ist also die Fläche c zur Erde abgeleitet, d. h. $V_2 = 0$, so ist

$$\sigma_1 = \frac{V_1}{4\pi c}\left[1 + \frac{c}{2}\left(\frac{1}{R_1} \pm \frac{1}{R_2}\right)\right].$$

Auf einem Flächenelement $d\omega$ liegt die Elektricitätsmenge $\sigma_1 d\omega$, auf der ganzen Fläche Ω, also

$$E_1 = \frac{V_1}{4\pi c}\left[\Omega + \frac{c}{2}\int_\Omega \left(\frac{1}{R_1} \pm \frac{1}{R_2}\right) d\omega\right].$$

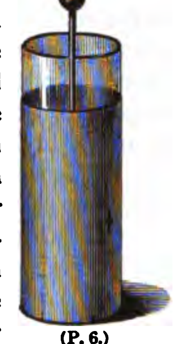
Daher ist die Capacität des Ansammlungsapparates

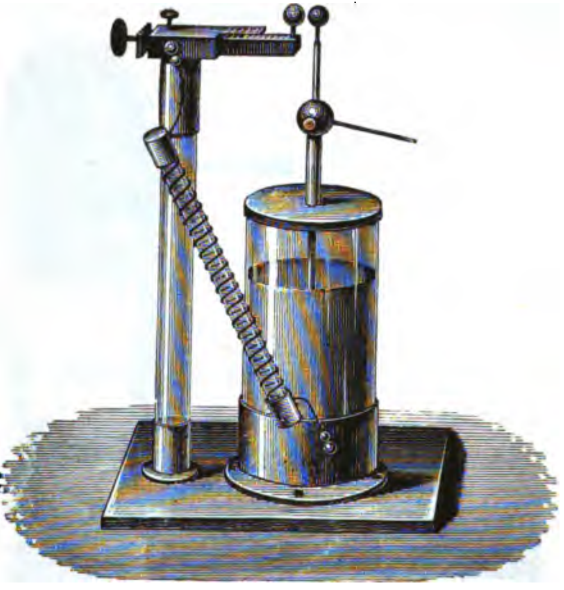
$$\varkappa_1 = \frac{1}{4\pi c}\left[\Omega + \frac{c}{2}\int_\Omega \left(\frac{1}{R_1} \pm \frac{1}{R_2}\right) d\omega\right].$$

Die Capacität ist also wieder in erster Linie dem Abstand der beiden Flächen umgekehrt proportional.

V. Elektrische Ansammlungsapparate. Akkumulatoren und Condensatoren.

Praktisch hat man Ansammlungsapparate in verschiedenfacher Weise ausgeführt. Die wichtigsten derselben sind die Leydener Flasche und die FRANKLIN-sche Tafel. Die letztere besteht aus einer Glasplatte, die an beiden Seiten mit Stanniol bis auf einen zollbreiten Rand beklebt ist. Die Stanniolplatten sind die beiden leitenden Flächen, man nennt sie die Belegungen, das Glas ist der isolirende Zwischenraum. Die Leydener Flasche (Fig. 6) besteht aus einem Glase, welches aussen und innen mit Stanniol belegt ist. Sie ist also nur eine cylindrisch gebogene FRANKLIN'sche Tafel. Die beiden Belegungen werden als die äussere und innere unterschieden. Die äussere wird gewöhnlich zur Erde abgeleitet, die innere ist mit einem Metallstab verbunden, der in der Mitte der Flasche steht und oben einen Knopf trägt, durch den er geladen wird. Man kann auf einer solchen Flasche oder Tafel, die man mit dem Conduktor einer Elektrisirmaschine verbindet, viel grössere Mengen von Elektricität anhäufen, als wenn die äussere Belegung nicht vorhanden wäre. Die angesammelte Elektricitätsmenge, also auch die Dichtigkeit der Elektricität, ist der Dicke der Zwischenschicht umgekehrt, der Grösse der Oberfläche direkt proportional. Um grosse Oberflächen zu haben, ordnet man häufig eine Anzahl von Leydener Flaschen so an, dass alle äusseren Belegungen zusammen verbunden und zur Erde abgeleitet sind und alle inneren Belegungen, etwa die Kugeln der Metallstäbe, ebenfalls verbunden sind. Dann ist die geladene Gesammtoberfläche die Summe der Flächen der inneren Belegungen. Ein solches System von Leydener Flaschen nennt man eine Batterie. Um ein Maass für die Ladung einer solchen Batterie zu haben, bedient man sich gewöhnlich der LANE'schen Maassflasche (Fig. 7). Diese besteht selbst aus einer Leydener Flasche von ziemlich grosser Oberfläche (1400 cm^2), deren innere Belegung wieder in einen Stil mit Kugel ausläuft, während die äussere Belegung durch einen Draht mit einer andern Kugel verbunden ist, die in der Höhe der ersten steht und durch einen Schlitten dieser messbar genähert werden kann. Der Schlitten wird von einer Glassäule getragen, ist also isolirt. Man verbindet nun von der zu messenden Batterie die äussere Belegung mit der inneren Kugel der Maassflasche. Die auf die Batterie übertragene Elektricitätsmenge ist proportional der gleichnamigen in die innere Belegung der Maassflasche gehenden. Diese erzeugt durch Influenz in der äusseren Belegung der Maassflasche die entgegengesetzte Elektricität und die beiden Elek-


(P. 6.)

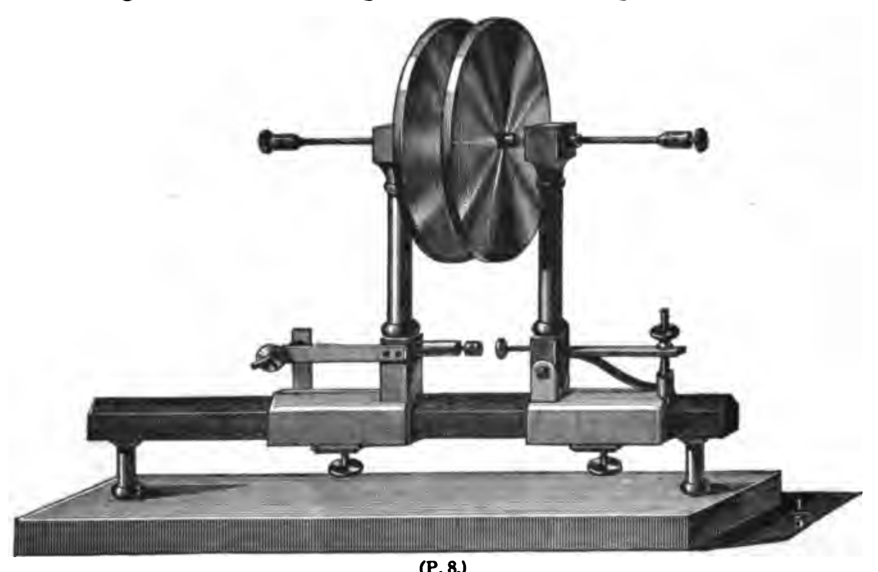

(P. 7.)

tricitäten gleichen sich durch Funken aus, die zwischen den Kugeln überspringen. Die Zahl dieser Funken während der Ladung der Batterie (bei constantem Abstand der Kugeln) ist proportional der zugeführten Elektricitätsmenge.

Statt eine Reihe von Leydener Flaschen so zu verbinden, dass je die inneren und die äusseren Belegungen vereinigt sind, kann man sie auch so anordnen, dass die äussere Belegung der ersten Flasche mit der inneren der zweiten, die äussere der zweiten mit der inneren der dritten u. s. w. verbunden ist. Die innere Belegung der ersten Flasche wird dann mit der Elektricitätsquelle, die äussere der letzten mit der Erde verbunden. Eine so angeordnete Batterie nennt man eine Cascadenbatterie. Eine bestimmte Elektricitätsmenge, welche man dabei der Batterie zuführt, erhält hierbei bei n Flaschen nahezu n mal so grosse Potentialdifferenz, wie bei einer. Die Ansammlungsapparate, die zur Aufnahme grösserer Elektricitätsmengen dienen, erleiden bei ruhigem Stehen fortwährend Verluste an Elektricität. Bei einer Leydener Flasche rührt der grösste Theil dieses Verlustes von hygroskopischer Feuchtigkeit auf den unbelegten Theilen des Glases her, in welchen sich die Elektricitäten ausgleichen. Deshalb werden diese unbelegten Theile häufig mit Lack überzogen.

Ansammlungsapparate von grosser Capacität stellt man dadurch her, dass man zwischen Stanniolbelegungen Papier, welches mit Paraffin getränkt ist, oder auch Glimmer oder Kautschuk bringt. Doch sind die Ansammlungsapparate durchaus nicht constant, und zwar wegen der ungenügenden Isolirung des Zwischenmediums.

Eine andere Form der Ansammlungsapparate sind die Condensatoren, welche weniger zur Aufbewahrung von Elektricitätsmenge als zur Messung der-



(P. 8.)

selben dienen. Sie bestehen in der einfachsten Form aus zwei, gewöhnlich kreisrunden Metallplatten, welche einander parallel gestellt sind und zwischen sich eine dünne Luftschicht haben. Der Abstand der Platten ist regulirbar. Fig. 8 zeigt einen viel benutzten Condensator von Kohlrausch. Statt der Luft kann auch ein anderer Isolator den Zwischenraum ausfüllen. Die eine Platte, welche man Collectorplatte nennt, wird mit einem elektrischen Körper berührt, die andere Platte, die Condensatorplatte, kann zur Erde abgeleitet

werden oder auch ganz entfernt werden. Der Vorgang in einem Condensator ist derselbe, wie bei einer Leydener Flasche. Durch die Anwesenheit der Condensatorplatte wird die Capacität der Collektorplatte vergrössert, es kann also auf sie von einer Elektricitätsquelle mehr Elektricität übergehen, als wenn sie allein wäre. Verbindet man also die Collectorplatte mit einem Elektroskop, z. B. dem Goldblattelektroskop, so kann man auf sie so viel Elektricität bringen, dass sie nach Entfernung der Condensatorplatte im Stande ist, die Goldblättchen zu deutlicher Divergenz zu bringen, was die Ladung der Platte allein, ohne Condensirung, nicht vermocht hätte. Je näher die Platten an einander stehen, desto wirksamer ist der Condensator.

Die Capacität eines Condensators (allgemein eines Akkumulators) hängt aber nicht allein ab von der Form und Anordnung der leitenden Flächen, sondern auch noch von der Natur des isolirenden Zwischenmediums. Sie ist eine andere, wenn Luft, wenn Glas, wenn Paraffin oder dergl. zwischen den Platten sich befindet. Schon CAVENDISH hatte 1773 dieses gefunden und sogar diese Erscheinungen der Messung unterworfen. Aber erst FARADAY untersuchte ohne von CAVENDISH's Versuchen Kenntniss zu haben, diese Erscheinungen weiter. Er fand die Capacität eines Condensators fast nicht geändert, wenn er statt der Luft andere Gase in den Zwischenraum brachte, aber wesentlich geändert und zwar vergrössert, wenn er Schellack, Schwefel, Glas oder dergl. an Stelle der Luft anwendete.

Es geht daraus hervor, dass die Isolatoren nicht nur die Funktion erfüllen, die leitenden Körper zu trennen, sondern dass sie auch selbst einen Einfluss auf die Vertheilung der Elektricität haben. Deswegen bezeichnete FARADAY die Isolatoren in diesem Sinne als Dielektrika und nennt das Verhältniss der Capacität eines Akkumulators, wenn ein bestimmtes Dielektrikum im Zwischenraum vorhanden war, zu der Capacität desselben Akkumulators, wenn Luft im Zwischenraum sich befand, die specifische inductive Capacität des Dielektrikums. Jetzt bezeichnet man diese Zahl als die Dielektricitätsconstante der Substanz. Die Luft hat also die Dielektricitätsconstante 1, da die Zahlen für alle andern Substanzen auf Luft bezogen sind. (Weiteres s. Dielektrische Eigenschaften der Körper.)

Um diese Dielektricitätconstanten in die allgemeinen Formeln der Elektrostatik einzuführen, braucht man nur statt des bisherigen Werthes des Potentials V den Ausdruck DV für das Potential anzuwenden (s. Dielektrische Eigenschaften der Körper). Die Energie eines Systemes von Leitern, die die Ladungen $E_1, E_2 \ldots E_n$ und die beobachteten Potentiale $A_1, A_2 \ldots A_n$ in einer Umgebung von der Dielektricitätsconstante D haben ist daher

$$E = \tfrac{1}{2} D \sum E_i A_i.$$

VI. Messung und Vergleichung von Capacitäten.

Die Capacität eines Condensators oder überhaupt eines Körpers ist entweder in absolutem Maasse zu bestimmen oder mit einer anderen Capacität zu vergleichen. Jeder beliebige Körper kann als Condensator angesehen werden, auch wenn er nicht die gewöhnliche Form hat, dass zwei leitende Flächen einander gegenüberstehen, da man ja immer die zweite Fläche als im Unendlichen liegend annehmen kann.

Die Bestimmung der Capacität eines Körpers im absoluten Maass wird entweder durch Rechnung ausgeführt oder durch Vergleichung mit einer bereits bekannten absoluten Capacität.

Durch Rechnung lässt sich nur für wenige Fälle das Vertheilungsproblem

und daher die Capacität genau bestimmen. Sie ist oben (pag. 38) für einen gewöhnlichen Condensator mit kreisförmigen Scheiben und für einen Schutzring-condensator von THOMSON[1]) angegeben worden. Namentlich dieser letzte Condensator eignet sich als Normalinstrument zur Vergleichung anderer Capacitäten mit ihm, wobei man seine Capacität durch Veränderung des Abstandes der beweglichen Platte vom Collektor der des zu untersuchenden Körpers gleich macht und so aus den Dimensionen des Normalinstruments die gesuchte Capacität findet[2]).

Um zwei Condensatoren in Bezug auf ihre Capacität zu vergleichen, kann man entweder ein Elektrometer anwenden oder ein Galvanometer.

Wenn man ein Elektrometer (s. d.) anwendet, so ist die erste Aufgabe, die Capacität desselben selbst zu finden.

Es sei $\varkappa_1$ die Capacität desjenigen Condensators, mit welchem die andere verglichen werden soll. Letztere, die gesuchte sei $\varkappa_2$ und es sei $\varkappa$ die Capacität des Elektrometers.

Man verbindet nun zuerst den Condensator $\varkappa_1$ mit dem Elekrometer und ladet beide durch eine beliebige Quelle. Das Elektrometer giebt einen Ausschlag, aus welchem das gemeinschaftliche Potential V von Condensator und Elektrometer bestimmt werden kann. Die Elektricitätsmenge, die dabei auf dem Condensator sich befindet ist

$$e_1 = \varkappa_1 V,$$

die auf dem Elektrometer befindliche

$$e = \varkappa V.$$

Nun trennt man den Condensator von dem Elektrometer und entladet das Elektrometer allein. Alsdann setzt man wieder den Condensator mit dem Elektrometer in Verbindung. Die Elektricitätsmenge e_1 vertheilt sich nun auf Condensator und Elektrometer zusammen und bringt ein neues Potential V' und einen dem entsprechenden Ausschlag des Elektrometers hervor. Es ist nun

$$e_1 = (\varkappa_1 + \varkappa) V'.$$

Daraus ergiebt sich

$$\varkappa = \varkappa_1 \frac{V - V'}{V}.$$

Nachdem so die Capacität des Elektrometers mit $\varkappa_1$ verglichen ist, kann man in derselben Weise einen andern Condensator mit dem ersten vergleichen.

Man bestimmt zuerst wieder das Potential V, welches man erhält, wenn man den Condensator 1 in Verbindung mit dem Elektrometer ladet. Die ganze dann vorhandene Elektricitätsmenge ist

$$E = (\varkappa_1 + \varkappa) V.$$

Alsdann setzt man noch den zu vergleichenden Condensator mit dem ersten in Verbindung. Das Potential wird dann V_1, und da die Elektricitätsmenge dieselbe blieb, so ist

$$(\varkappa_1 + \varkappa) V = (\varkappa_1 + \varkappa + \varkappa_2) V_1,$$

also

$$\varkappa_2 = (\varkappa_1 + \varkappa) \left(\frac{V - V_1}{V_1}\right).$$

womit die Vergleichung durchgeführt ist.

Da die Condensatoren und das Elektrometer durch mangelhafte Isolation Elektricität verlieren, so ist bei genauen Versuchen dieser Verlust als Funktion der Zeit besonders zu bestimmen.

---

[1]) Ausführliches darüber s. MAXWELL, deutsche Ausgabe, Bd. I., pag. 366.

[2]) W. THOMSON, Reprint of papers, pag. 287. 1870.

Sind die Capacitäten der zu vergleichenden Condensatoren hinreichend gross, so kann man die Entladung durch ein Galvanometer zur Bestimmung der Capacitäten benutzen. Man verbindet nämlich beide Condensatoren und ladet sie zusammen. Sie haben dann ein gemeinschaftliches Potential V, aber verschiedene Elektricitätsmengen, nämlich

$$E_1 = \varkappa_1 V, \qquad E_2 = \varkappa_2 V.$$

Nun entladet man jeden Condensator für sich durch ein Galvanometer. Erhält man bei dem ersten Condensator den Ausschlag α_1, bei dem zweiten den Ausschlag α_2, so ist

$$\frac{\varkappa_2}{\varkappa_1} = \frac{\sin\frac{\alpha_2}{2}}{\sin\frac{\alpha_1}{2}},$$

wofür, bei kleinen Ausschlagswinkeln auch

$$\frac{\varkappa_2}{\varkappa_1} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1}$$

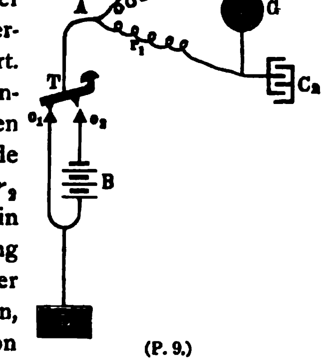
gesetzt werden kann.

Zu Messungen dieser Art bedient man sich zweckmässig eines **Entladungsschlüssels**, welcher die Verbindungen der Condensatoren mit der Elektricitätsquelle resp. dem Galvanometer rasch auszuführen gestattet. Wiederholt man die abwechselnde Verbindung des Condensators mit der Säule und dem Galvanometer sehr rasch hintereinander, etwa n mal in der Sekunde, so erhält man eine constante Ablenkung α der Nadel und es ist

$$n \varkappa E = b\alpha,$$

wo E die elektromotorische Kraft der angewendeten Säule und b eine Constante ist und α als klein vorausgesetzt wird. Einen zweckmässigen Commutator zu diesen Untersuchungen hat W. Siemens[1]) construirt, die **Siemens'sche Wippe.** Eine Metallzunge oscillirt dabei regelmässig (durch elektromagnetische Vorrichtung) zwischen zwei Schrauben, welche mit dem Condensator und Galvanometer so verbunden sind, dass abwechselnd zuerst der Kreis Condensator-Säule dann der Kreis Condensator-Galvanometer geschlossen ist.

Eine weitere sehr brauchbare Methode zur Vergleichung von Capacitäten ist ganz entsprechend der Methode der Wheatstone'schen Brücke bei Widerstandsmessungen. Sie ist von de Saúty eingeführt. Ihr Princip ist aus Fig. 9 ersichtlich. Die beiden Condensatoren sind C_1 und C_2. Ihre äusseren Belegungen sind zur Erde abgeleitet. Eine Batterie B kann beide gemeinsam durch zwei variable Widerstände r_1 und r_2 laden, sobald der Schlüssel T niedergedrückt ist. Ein Galvanoskop G zwischen ihnen dient zur Erkennung der richtigen Abgleichung. Soll nämlich bei der Ladung von C_1 und C_2 durch G kein Strom fliessen, so müssen die Potentiale der inneren Belegung von C_1 und C_2 fortdauernd einander gleich sein, sie müssen



(F. 9.)

also auch zu gleichen Zeiten um gleich viel während der Ladung zunehmen. Daraus folgt, dass sich dann die Ladungsströme in r_1 und r_2 wie die Capaci-

[1]) W. Siemens, Pogg. Ann. 102, pag. 66. 1857.

täten von C_1 und C_2 verhalten müssen. Also ist, falls das Galvanometer auf Null bleibt,

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{r_2}{r_1}.$$

Die Widerstände r_1 und r_2 müssen also so abgeglichen werden, dass in G kein Strom fliesst.

Andere Methoden zur Vergleichung von Capacitäten unter sich und mit Selbstpotentialen von Rollen findet man in MAXWELLS Elektricität, Bd. II, deutsche Ausgabe, pag. 523 u. f.

Alle Methoden zur Vergleichung von Capacitäten lassen sich auch benutzen, um Dielektricitätsconstanten zu bestimmen (s. Dielektrische Eigenschaften der Körper).

VII. Entladung der Elektricität.[1])

Wenn man zwei Leiter mit den entgegengesetzten Elektricitäten ladet und sie durch einen Draht (Leiter) mit einander verbindet, so gleichen sich die entgegengesetzten Elektricitäten durch den Draht aus und das ganze System behält diejenige Elektricität, welche im Ueberschuss vorhanden war. Enthielten beide Conduktoren gleiche Elektricitätsmengen, so sind sie nach der Verbindung unelektrisch (neutral). Diesen Vorgang nennt man Entladung der Elektricität. Wird den zwei verbundenen Leitern fortwährend Elektricität zugeführt von einer Elektricitätsquelle, dem einen positive, dem andern negative, z. B. von dem positiven und negativen Conduktor einer Elektrisirmaschine oder von einem galvanischen Element, so gleichen sich die Elektricitäten fortwährend durch den Draht aus, es fliesst, wie man sagt, ein elektrischer Strom durch den Draht.

Diese Entladung tritt jedoch immer schon dann ein, wenn auch noch eine kleine Luftstrecke zwischen dem ableitenden Draht und dem Conduktor sich befindet, nicht erst, wenn der Draht den Conduktor berührt. Es springt zwischen dem Draht und dem Conduktor ein Funke über. Dieser Funke entsteht dadurch, dass in dem genäherten Draht durch Influenz die entgegengesetzte Elektricität erzeugt wird, dass deren Dichtigkeit und zugleich die Dichtigkeit der Elektricität auf dem Leiter an den einander nächsten Stellen sehr gross wird und dass daher auch die Kraft, welche die Elektricität von dem Leiter nach aussen treibt, so gross wird, dass sie den Widerstand des Isolators (Luft) überwindet. Man nennt diese Entladung Funkenentladung, die Entfernung, in welcher der Funke überspringt, Schlagweite. Durch Untersuchungen der Schlagweite von geladenen Leydener Flaschen fand RIESS[2]), dass unter sonst gleichen Umständen die Schlagweite dem Potential der inneren Belegung proportional ist. Zur experimentellen Untersuchung dieser Verhältnisse bedient man sich des Funkenmikrometers. Zwei Kugeln, von denen die eine mikrometrisch durch einen Schlitten verschiebbar ist, stehen auf Glasfüssen einander gegenüber und werden jede mit einer der Belegungen eines Condensators oder Akkumalators verbunden. Die bewegliche Kugel wird von der festen so weit entfernt, bis gerade ein Funke überspringt. Eine specielle Anordnung des Funkenmikrometers ist die oben behandelte LANE'sche Maasflasche. Da die Schlagweite dem Potential der inneren

[1]) Obwohl die Entladung der Elektricität nicht in das Gebiet der Elektrostatik gehört, sollen doch hier des Zusammenhangs wegen diejenigen Erscheinungen kurz angeführt werden, welche bei den elektrostatischen Apparaten (Flaschen, Condensatoren) auftreten. Eine ausführliche Behandlung derselben ist in dem Abschnitt »Durchgang der Elektricität durch Gase« enthalten.

[2]) RIESS, Reibungselektricität I, § 330 ff. u. 393.

Belegung caeteris paribus proportional ist, so kann man aus der Schlagweite auch das Potential finden. Indess wird ein Akkumulator oder eine Batterie durch eine Entladung in der Schlagweite nicht vollkommen unelektrisch. Wenn man ein Funkenmikrometer auf die Schlagweite einstellt und die Batterie entladet und dann die Kugeln des Mikrometers weiter zusammenschiebt, so erhält man bei einer viel kleineren Schlagweite noch eine Entladung, und dann oft noch eine dritte bei noch kleinerer Entfernung. Die gesammte Entladung der Batterie setzt sich also aus einer Reihe von Partialentladungen zusammen. Nach der Entladung bleibt in der Batterie ein gewisser Rückstand von Elektricität übrig, der erst durch eine neue Entladung zum Theil entfernt wird. Aber auch jede einzelne Entladung geht nicht momentan vor sich, sondern dauert eine gewisse Zeit, die von dem Widerstand des Schliessungsbogens abhängt. Dies wurde von WHEATSTONE[1]) und FEDDERSEN[2]) auch quantitativ nachgewiesen, indem sie die Länge des Funkenstreifens in einem rotirenden Spiegel maassen, in welchem der Entladungsfunke sich spiegelte. Dauert nämlich der Entladungsfunke t *sec* und macht der Spiegel in einer Sekunde n Umdrehungen also in t *sec* tn Umdrehungen, so ist die Länge der Funkenlinie $\alpha = 2tn\ 360°$, also ist die Dauer des Funkens

$$t = \frac{\alpha}{720n}.$$

FEDDERSEN ordnete die Versuche später zweckmässig so an, dass er durch einen rotirenden Hohlspiegel ein reelles Bild des Entladungsfunkens erzeugte, welches er auf einer matten Glastafel auffing. Aus der Breite dieses Bildes und der Umdrehungsgeschwindigkeit des Spiegels berechnete er die Dauer des Entladungsfunkens. Er fand so, dass die Dauer der Entladung zunahm mit dem Widerstand des Schliessungsbogens, ferner mit der Grösse der Batterie und endlich mit der Schlagweite. Als Schliessungsbogen verwendete er Säulen von verdünnter Schwefelsäure. Aber wenn man von sehr grossem Widerstand aus allmählich abwärts geht zu geringeren Widerständen, so nimmt die Dauer der Entladung zuerst ab bis zu einem bestimmten Grenzwiderstand und nimmt dann wieder stark zu, so dass sie bei einem kurzen metallischen Bogen von sehr geringem Widerstand am grössten wird. Daraus schloss FEDDERSEN, dass die Art und Weise der Entladung bei grossem und bei geringem Widerstand des Schliessungsbogens wesentlich verschieden sei. Bei grossem Widerstand besteht die ganze Entladung aus einer Reihe von partiellen, intermittirenden Entladungen, die dadurch zu Stande kommen, dass die Dichtigkeit auf dem Schliessungsdraht bei der Entladungsstelle durch Zufuhr von Elektricität aus der inneren Belegung immer so gross wird, dass eben eine Ausgleichung stattfindet. Dass diese Entladung in der That intermittirend ist, konnte FEDDERSEN dadurch nachweisen, dass er durch einen rasch rotirenden Spiegel das Bild des Funkens auflöste in eine Reihe von hellen Streifen, deren jeder einem Partialfunken entspricht. Eines dieser Bilder zeigt Fig. 10. Dagegen bei kleinem Widerstand ist die Entladung nach FEDDERSEN eine oscillatorische. Es bewegt sich dabei

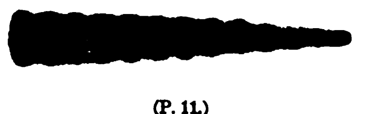


(P. 10)

[1]) WHEATSTONE, POGG. Ann. Bd. 34, pag. 464. 1835.

[2]) FEDDERSEN, POGG. Ann. Bd. 103, 108, 112, 113, 116.

die Elektricität im Schliessungsdraht erst nach der einen Richtung, dann nach der andern Richtung, wodurch die Batterie abwechselnd entgegengesetzt geladen wird. Es werden dadurch eine Anzahl entgegengesetzter Ladungen und Entladungen eintreten, deren Menge um so geringer wird, je grösser der Widerstand des Schliessungsbogens ist, bis bei einem bestimmten Widerstand, dem **Grenzwiderstand**, keine solche Oscillation mehr stattfindet. Das Funkenbild bei der oscillatorischen Entladung im rotirenden Spiegel war ein anderes als bei der gewöhnlichen Entladung (s. Fig. 11). Es zeigten sich eine Reihe heller Streifen, durch dunkle Zwischenräume getrennt, wobei aber die Breite der Streifen viel kleiner war, als die bei der gewöhnlichen Entladung. Wurde der Widerstand vergrössert, so nahm zuerst die Anzahl der Streifen ab bei unveränderter Breite, bis ein einziger Streifen entstand, dessen Breite dann bei grösserem Widerstand zunahm. Diese Verhältnisse zeigt folgende Tabelle[1]), in welcher die Widerstände als Länge eines 1 *mm* dicken Fadens von verdünnter Schwefelsäure angegeben sind.



(F. 11.)

Gesammtwiderstand der Leitung	
	1 Flasche.
7 *mm* circa	6 Streifen, je 3—4 *mm* breit,
9 *mm* circa	5 Streifen,
16 *mm*	3 Streifen,
19 *mm*	4 Streifen,
26 *mm*	2 zuweilen 3 Streifen,
35 *mm*	2 Streifen (wenigstens),
45 *mm*	2 Streifen,
49 *mm*	1 Streifen von gegen 4 *mm* Breite, meist Andeutung des zweiten,
58 *mm*	1 Streifen 3—4 *mm* breit mit scharf begrenzten Enden,
63 *mm*	1 Streifen mit meist scharf begrenzten Enden,
68 *mm*	1 Streifen, das Ende wesentlich lichtschwächer, Breite scheint grösser,
72 *mm*	1 Streifen, schon 4—5 *mm* breit,
77 *mm*	1 Streifen, 5—6 *mm* breit,
91 *mm*	1 Streifen, 5—7 *mm* breit mit matt verlaufendem Ende,
105 *mm*	Die continuirliche Entladung ist zu 6—10 *mm* ausgedehnt,
1000 *mm* (ungef.)	Die continuirliche Entladung ist zu 30—50 *mm* ausgedehnt.
	2 Flaschen.
14 *mm*	3 Streifen,
25 *mm*	2 Streifen, der letzte schon bedeutend lichtschwächer,
36 *mm*	1 Streifen, zuweilen Andeutung des zweiten,
41 *mm*	1 Streifen, stets allein, ca. 3 *mm* breit. Dauer 0·00002 Sekunden,
48 *mm*	1 Streifen, scheint schon breiter als vorher,
71 *mm*	1 Streifen, 5—6 *mm* breit.

Diese und weitere Tabellen ergeben deutlich den Unterschied der Entladung unter und über dem Grenzwiderstand. Der Grenzwiderstand ergab sich durch diese Versuche zugleich als abhängig von der Anzahl der Flaschen. Es war

Flaschenzahl	Grenzwiderstand
1	58 *mm*
2	41 *mm*
4	25 *mm*
8	18 *mm*
16	14 *mm*.

[1]) FEDDERSEN, POGG. Ann. Bd. 113, pag. 461. 1861.

Bezeichnet s die Capacität der Flaschen (ihrer Oberfläche proportional gesetzt), w den Grenzwiderstand und a eine Constante, so lassen sich diese Zahlen darstellen durch

$$w = \frac{a}{\sqrt{s}}.$$

Das Eintreten einer solchen oscillatorischen Entladung ist von THOMSON[1]) und KIRCHHOFF[2]) theoretisch abgeleitet worden. KIRCHHOFF nimmt in seiner Entwicklung an, dass das Potential der vorhandenen freien Elektricität in den beiden Körpern, zwischen denen der Funke übergeht, denselben Werth behält, so lange die Entladung dauert. Ferner nimmt er an, dass zwischen den Elektricitätsmengen und den Potentialen der beiden Belegungen der Flasche in jedem Augenblick während der Entladung dieselben Beziehungen bestehen wie im Gleichgewicht. Drittens wird angenommen, dass im Schliessungsbogen in allen Theilen dieselbe Stromstärke herrsche. Aus diesen Annahmen folgt, wenn i die Stromstärke, w den Widerstand des Schliessungsbogens, β die Capacität der Flasche, P das Selbstpotential des Schliessungsbogens, c die kritische Geschwindigkeit und Q die Elektricitätsmenge auf der äusseren oder inneren Belegung der Flasche bedeutet, dass für Q die Differentialgleichung gilt (t = Zeit)

$$\frac{8}{c^2} P \frac{d^2 Q}{dt^2} + w \frac{dQ}{dt} + \frac{4}{\beta} Q = 0.$$

Die Lösung derselben ist

$$Q = e^{-ht}\left(A \cos \frac{t}{T}\pi + B \sin \frac{t}{T}\pi\right),$$

worin A und B zwei willkürliche Constanten sind und h und T die Bedeutung haben

$$h = \frac{wc^2}{16P},$$

$$T = \frac{\pi\sqrt{2\beta P}}{c\sqrt{1 - \frac{w^2 c^2 \beta}{128P}}}.$$

Wenn T reell ist, so ist die Entladung eine oscillatorische und T ist die Dauer einer einfachen Oscillation.

Die Anwendung dieser Formel auf FEDDERSEN's Versuche zeigt, dass bei diesen $\frac{w^2 c^2 \beta}{128P}$ sehr klein gegen 1 ist, so dass dann wird

$$T = \frac{\pi\sqrt{2\beta P}}{c}.$$

Die Oscillationsdauer ist unabhängig von der Grösse der Ladung (Q), unabhängig vom Widerstand des Schliessungsbogens (w), ferner ist sie proportional der Wurzel aus β, d. i. der Capacität resp. der Oberfläche der Batterie. Alles dies ist in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von FEDDERSEN. Dagegen ist die berechnete Oscillationsdauer nur etwa halb so gross, wie die beobachtete.

Die alternirende Entladung einer Flasche bewirkt, dass nach jeder Oscillation die Flasche die entgegengesetzte Ladung bekommt. Dies ist von v. OETTINGEN[3]) experimentell nachgewiesen worden, indem er in den Schliessungsbogen ein Galvanometer einschaltete, dessen Ausschlag das Vorhandensein negativer Ladungen in einer vorher positiv geladenen, dann oscillirend entladenen Flasche angab.

---

[1]) THOMSON, Phil. Mag. (4) V., pag. 393. 1855.

[2]) KIRCHHOFF, Ges. Abhandl., pag. 168; POGG. Ann. Bd. 121, pag. 551. 1867.

[3]) v. OETTINGEN, POGG. Ann. 115, pag. 513. 1862.

Die Wirkungen einer elektrischen Entladung im Schliessungsbogen und in dessen Umgebung sind vielfach untersucht worden. Sie sind genau dieselben welche jeder galvanische Strom besitzt, nur dass sie quantitativ andere Verhältnisse zeigen. Manchmal auftretende scheinbare Anomalien, namentlich bei der Magnetisirung von Eisenkörpern, erklären sich durch die Oscillationen der Entladung. So wird der Schliessungsbogen durch die Entladung erwärmt, was von RIESS am deutlichsten mit dem Luftthermometer nachgewiesen wurde. Die Energie der Ladung auf beiden Belegungen einer Flasche, die die Potentiale A und B und die Elektricitätsmengen Q_a und Q_b enthalten, ist ja

$$\tfrac{1}{2}(AQ_a + BQ_b).$$

Da $Q_b = -Q_a = Q$ ist, so ist diese Energie auch $\frac{1}{2}Q(A-B)$. Wird die Flasche ganz entladen, so muss sich diese Energie in Wärme umsetzen. Wenn J das mechanische Wärmeäquivalent ist, so ist die durch die Entladung erzeugte Wärmemenge

$$\theta = \frac{1}{2J} Q(A-B).$$

Wenn, wie gewöhnlich, die äussere Belegung zur Erde abgeleitet ist, ist $B = 0$ und wenn die Capacität der Flasche mit $\varkappa$ bezeichnet wird, so dass $Q = \varkappa A$ ist, so ist

$$\theta = \frac{1}{2J} QA = \frac{1}{2J} \frac{Q^2}{\varkappa} \text{ [1]}.$$

Diese Formel hat RIESS[2]) experimentell bestätigt gefunden.

Ebenso hat der Entladungsstrom chemische Wirkungen, die jedoch auch wegen der geringen Elektricitätsmengen, die selbst in grossen Batterien enthalten sind, nur schwer zu constatiren sind. WOLLASTON und FARADAY haben eine Reihe solcher elektrolytischer Processe angegeben (s. Elektrolyse und Gasentladungen).

Magnetische Wirkungen auf eine Magnetnadel sind ebenfalls nur bei feinen Instrumenten zu constatiren, weil die Stromstärke im Entladungsstrom sehr klein ist. Man benützt zweckmässig astatische Nadeln. Die magnetischen Wirkungen der Entladung benutzt man zur Messung der Capacitäten von Condensatoren, wie oben pag. 45 angegeben.

Die elektrische Entladung durch Luft und andere Gase ist stets verbunden mit einer Lichterscheinung. Es springt ein elektrischer Funke über zwischen den beiden Körpern, zwischen welchen die Entladung vor sich geht. Dieser Funke ist um so stärker und heller, das knallende Geräusch, das ihn begleitet, um so kräftiger, je grösser die entladene Elektricitätsmenge ist. Bei geringer Schlagweite ist der Funke geradlinig, bei grösserer wird er zickzackförmig und verästelt sich. Im letzteren Falle erscheint der Funke auch nicht mehr weiss, sondern bläulich oder röthlich gefärbt, je nach der Natur der Metalle, zwischen denen er überspringt und je nach der Natur des Gases, in welchem er sich bildet. Daraus lässt sich schliessen, dass der Funke nur entsteht durch die Erwärmung der Theilchen der Conduktoren und der Luft. Es werden bei jeder Entladung Theilchen von der Oberfläche der Conduktoren mitgerissen und diese sowie die Luft kommen zum Glühen. Eine andere Lichtwirkung findet statt beim Ausströmen der Elektricität aus einem geladenen Leiter. Die Ausströmungsstelle — an der die Dichtigkeit der Elektricität am grössten ist — zeigt sich in einem bläulichen Licht, welches büschelförmig gebildet ist und desshalb elektrisches Büschellicht heisst. Endlich bildet sich an Spitzen, aus denen die Elektricität ausströmt,

[1]) v. HELMHOLTZ, Erhaltung der Kraft, pag. 43. Ges. Abhandl. I, pag. 45.

[2]) v. RIESS, POGG. Ann. Bd. 43, pag. 47. 1838.

ein leuchtender (im Dunklen sichtbarer) Punkt, das sogen. Spitzenlicht oder Glimmlicht. Das Glimmlicht ist ein Büschellicht, das aber deswegen auf einen Punkt reducirt ist, weil durch die Ausströmung an der Spitze die Lufttheilchen selbst elektrisirt werden, sich gegenseitig abstossen und so von der Spitze aus ein Wind fortgeht, wodurch dem Büschellicht die nöthigen materiellen Träger entzogen werden. Dieser elektrische Wind, der die Hauptursache der Ausströmung ist, lässt sich sowohl fühlen, als auch sichtbar machen, indem man ein mit 4 im Kreis stehenden Spitzen versehenes Rädchen drehbar auf eine Axe setzt. In Folge des Windes dreht sich das Rädchen, das elektrische Flugrad in entgegengesetzter Richtung, d. h. von der Spitze fort. Ausführliches über diese Verhältnisse s. im Abschnitt »Durchgang der Elektricität durch Gase«.

Wenn die Entladungen nicht durch Luft oder andere Gase, sondern durch feste Isolatoren, wie Glas oder Harze, stattfinden, so bringen sie einerseits mechanische Wirkungen im Innern derselben hervor, andererseits beeinflussen sie die Oberfläche derselben. Bei hinlänglich grossem Potentialunterschied kann die Entladung durch feste Körper hindurchgehen, indem diese durchschlagen werden. Kartenblätter werden leicht durchbohrt, aber auch Glasplatten, Hartgummi, Schwefel, Siegellack werden durchbohrt, wobei sich entweder ein einzelnes kleines Loch oder eine Reihe von röhrenförmigen Rissen bildet. Bei durchschlagenen Kartenblättern sieht man, dass der Rand auf beiden Seiten des Loches aufgeworfen ist, woraus man schliessen wollte, dass die Entladung von innen aus stattfindet; indess ist dieser Schluss nicht zwingend. Ein interessanter hierhergehöriger Versuch, der LULLIN'sche Versuch[1]), ist folgender. Setzt man die beiden Enden des Drahtes, durch den die Entladung geht, auf die beiden Seiten eines Kartenblattes, aber nicht direkt untereinander, sondern um 10—15 *mm* von einander entfernt, so wird das Blatt stets an der negativen Elektrode durchbohrt Ob dieser Unterschied auf sekundären Wirkungen oder auf einem verschiedenen Verhalten der positiven und negativen Elektricität beruht, ist noch nicht sicher festgestellt[2]).

Geht die Entladung zwischen einer Elektrode und einem Nichtleiter über, so breitet sich die Elektricität auf der Oberfläche der Isolatoren aus und man kann diese Ausbreitung erkennen durch nachheriges Bestreuen der Oberfläche mit Schwefel-Mennigepulver. Es entstehen dann auf dem Isolator Figuren, die man LICHTENBERG'sche Figuren nennt. Die positiven Stellen erscheinen dann gelb, die negativen roth. Auch hierbei zeigt sich ein Unterschied zwischen positiver und negativer Elektricität. War die Flasche, von der man die Entladung übergehen lässt, positiv geladen, so erhält man eine stark, verästelte, strahlenförmige (gelbe) Figur. War die Flasche negativ geladen, so erhält man eine rothe strahlenlose Scheibe[3]). Ob diese Unterschiede, wie man nach RIESS annahm, auf sekundären Ursachen beruhen, ist zweifelhaft[4]).

GRAETZ.

---

[1]) LULLIN, Dissertatio physica de electricitate, pag. 24. Genève 1766.

[2]) MACH und DOUBRAVA, WIED. Ann. 9, pag. 65. 1880; WALTENHOFEN, POGG. Ann. 128 pag. 589. 1861. RIESS, Reibungselekt. 2, pag. 213. 1853.

[3]) LICHTENBERG, Comment. Götting. 1, pag. 65. 1778; ANTOLIK, WIED. Ann. 14, pag. 475, 1882; BEZOLD, WIED. Ann. 11, pag. 787. 1880.

[4]) MACH und DOUBRAVA, WIED. Ann. 9, pag. 64. 1880; s. WÄCHTER, WIED. Ann. 37, pag. 463; WESENDONCK, WIED. Ann. 38, pag. 222; FRANCK, WIED. Ann. 38, pag. 643.



Elektrisirmaschinen und ähnliche Apparate.

1) Reibungselektrisirmaschine. Die continuirliche Erzeugung von Elektricität durch Reiben von Isolatoren an einander oder an isolirten Leitern ist Zweck der Reibungselektrisirmaschinen. Dieselben bestehen in ihrer jetzt hauptsächlich benutzten Gestalt aus folgenden Theilen. Eine runde Glasscheibe sitzt in der Mitte auf einer Axe aus Holz oder besser aus Glas auf. Die Axe und mit ihr die Scheibe wird durch eine Kurbel gedreht. Die Scheibe geht mit Reibung zwischen zwei Polster hindurch, dem sogen. Reibzeug. Die Polster sind gewöhnlich aus Flanell und mit Leder überzogen, welches mit Kienmayer-schem Zinnamalgam (1 Thl. Zinn, 1 Thl. Zink, 2 Thle. Quecksilber) bestrichen ist. Das Reibzeug ist an einem Glasfuss befestigt, also isolirt, aber in Verbindung mit einer auf demselben Glasfuss sitzenden Metallkugel (dem negativen Conduktor). Durch die Reibung wird die Glasfläche positiv, das Reibzeug und der Conduktor negativ elektrisch. Um die positive Elektricität der Scheibe benutzen zu können, ist, dem Reibzeug diametral gegenüber, auf einen isolirenden Glasfuss eine Metallkugel aufgesetzt, welche zwei mit Spitzen nach innen versehene Ringe trägt, zwischen denen die Scheibe sich bewegt. Die Spitzen saugen die positive Elektricität von der Scheibe (s. Elektrostatik) und führen sie zu der Metallkugel, dem positiven Conduktor, welcher sich positiv ladet. Mit dem Reibzeug verbindet man Stücke von isolirendem Zeug, welche an einem gebogenen Ebonitstab hängen und die Scheibe bis auf geringe Entfernung von den Saugspitzen bedecken. Wenn diese Zeugstücke nicht angebracht sind, so gleicht sich die positive Elektricität der Scheibe da, wo sie aus dem Reibzeug hervortritt, mit der negativen des Reibzeuges grösstentheils aus und man sieht kleine Funken und Lichtbüschel an dieser Stelle. Bringt man jedoch die Zeugstücke an, so sind diese eben negativ elektrisch, die Trennung der elektrisirten Körper (Scheibe und Zeug) tritt erst an den Enden des Zeugs ein und da dieses schlecht leitet, so findet dort eine viel geringere Ausgleichung der Elektricität statt. Ausserdem verhindert das Zeug die Zerstreuung der Elektricität der Scheibe.

Um einem Conduktor, z. B. dem positiven, continuirlich Elektricität zuführen zu können, muss man das Reibzeug zur Erde ableiten. Denn sonst würde dort so viel negative Elektricität sich ansammeln, dass sie die entstehende positive sofort neutralisiren würde. Ebenso muss man, wenn man dem negativen Conduktor continuirlich Elektricität zuführen will, den positiven ableiten.

Die einzelnen Theile der Elektrisirmaschine unterliegen vielfacher Verschiedenheit in Bezug auf Form und Material.

Statt der Scheiben hat man früher vielfach Cylinder oder auch Kugeln angewendet, wovon man jedoch abgekommen ist, weil bei diesen ein festes Anliegen des Reibzeuges nicht zu erreichen ist. Bei den Scheibenmaschinen benutzt man zuweilen statt des Glases andere Isolatoren, insbesondere Ebonit, wobei man das Reibzeug statt mit Amalgam mit Pelzwerk bekleidet. Dann wird der Conduktor negativ, das Reibzeug positiv elektrisch. Bei den Glasscheibenmaschinen muss man für Trockenheit des Glases sorgen, indem man erstens möglichst wenig hygroskopisches Glas anwendet und ausserdem die Scheibe beim Gebrauch zuweilen trocken abreibt oder mit Talg etwas einfettet. Manche Glassorten sind ganz ungeeignet, in Elektrisirmaschinen angewendet zu werden.

2) Dampfelektrisirmaschine. Durch eine zufällige Beobachtung fand

ARMSTRONG[1]) 1845, dass Wasserdampf, welcher aus einer engen Oeffnung ausströmt, durch die Reibung stark elektrisch wird, und er construirte danach eine Dampfelektrisirmaschine. Dieselbe besteht in einer Dampfmaschine, die auf Glasfüssen isolirt steht und von innen geheizt wird. Der Dampf kann durch einen mit isolirtem Griff versehenen Hahn in einen Kasten gehen, von dem aus er durch 6 Röhren mit passend geformten engen Mundstücken in die Atmosphäre heftig ausströmt. In den Weg der Dampfstrahlen wird ein Spitzenkamm als Aufsauger gestellt, der leitend mit einer isolirten Kugel verbunden ist. Die Kugel, der Conduktor, wird durch den positiven Dampf positiv elektrisch, der Kessel negativ. Zum Zweck der Aufsammlung leitet man entweder den Kamm oder den Kessel ab.

3) Elektrophor. Der Elektrophor ist ein Apparat, aus welchem man, nachdem er einmal elektrisirt ist, lange Zeit Elektricität entnehmen kann. Obwohl er keine continuirliche Erzeugung von Elektricität gestattet, ist er doch eine Quelle für Gewinnung von Elektricität und bietet zugleich die Grundlage für wirkliche Elektrisirmaschinen, die auf demselben Princip beruhen.

Der Elektrophor, von VOLTA zuerst angegeben[2]), besteht aus drei Theilen, 1) einem Metallgefäss, der Form, welches gewöhnlich eine kreisförmige Schüssel bildet, 2) einer isolirenden Masse, dem Kuchen, welche die Form ausfüllt, und 3) einem Metalldeckel, dem Schild, welcher an isolirenden Fäden oder Griffen gefasst und auf den Kuchen gelegt oder von ihm abgehoben werden kann. Der Gebrauch des Elektrophors ist folgender. Zuerst wird der Kuchen, gewöhnlich eine geschmolzene und erstarrte Harzmasse, kräftig elektrisirt, indem man ihn meistens mit einem Fuchsschwanz peitscht. Dadurch wird der Kuchen negativ elektrisch. Dann wird der Deckel auf den Kuchen gelegt und durch Berührung mit einem Finger zur Erde abgeleitet. Sobald dann der Deckel abgehoben wird, ist er positiv elektrisch und man kann mit ihm einen Conduktor durch Berührung laden, dann ihn wieder auf den Kuchen legen, ableiten, abheben, den Conduktor wieder laden und so fort, so dass man successive Elektricität vermittelst des Elektrophors dem Conduktor zuführen kann. Die allgemeine Wirkungsweise des Elektrophors ist einfach, nähere Betrachtung aber ergiebt complicirte Erscheinungen. Durch den negativen Kuchen wird in dem Deckel Elektricität influenzirt, die negative wird zur Erde abgeleitet, die positive bleibt nach dem Abheben im Deckel und kann dazu dienen, einen Conduktor zu laden. Das wesentliche ist die Frage, woher es kommt, dass ein solcher Elektrophor lange geladen bleibt. Das beruht wesentlich darauf, dass der Kuchen in der metallischen Form sich befindet. Durch die negative Elektrisirung der oberen Fläche des Kuchens wird allmählich durch molekulare Polarisation der ganze Kuchen negativ elektrisch, seine Rückseite, die an der Form anliegt auch. Zu gleicher Zeit wird die Form influenzirt, die negative Elektricität lässt sich ableiten, die positive bleibt in der Form und geht auch zum Theil auf die Rückseite des Kuchens über, so dass diese positiv elektrisch erscheint. Dieses Verhalten hat v. BEZOLD[3]) durch Bestäubung des Kuchens mit Schwefel-Mennigepulver (s. Elektrostatik) nachgewiesen, von welchem der Schwefel auf positiven, die Mennige auf negativ elektrischen Stellen haften bleibt. Das Resultat ist, dass die Hinterfläche des Kuchens in der

[1]) ARMSTRONG, Mech. Mag. 43, pag. 64, 1845, s. MATTEUCI, Compt. rend. 90, pag. 1098. 1845; SEYFFER, POGG. Ann. 90, pag. 570. 1853.

[2]) VOLTA, Collezione delle opere 1 (1), pag. 108.

[3]) v. BEZOLD, Ber. d. Münch. Akakemie 1870, 1871.



Form positiv elektrisch ist. Wird nun ein elektrisirter Kuchen mit dem Schild bedeckt und die Form abgeleitet, so wird eine Zerstreuung der Elektricität in die Luft verhindert, dadurch dass erstens die nahe bei einander liegenden positiven und negativen Schichten einerseits an Schild und Kuchen, andererseits an Kuchen und Form sich anziehen, dass zweitens überhaupt die Berührung mit der Luft auf kleine Flächen beschränkt ist und dass endlich die Luftmoleküle sich nicht vermöge der Ladung in Bewegung befinden können — was sonst die Hauptursache der Elektricitätsverluste ist — weil sie sowohl positiv (vom Schild resp. Form) als negativ vom Kuchen elektrisirt werden[1]).

4) Duplikatoren. Die Duplikatoren, die unter diesem Namen allerdings nur in einigen Fällen benützt werden, haben die Aufgabe, durch Benutzung der Influenz vorhandene kleine Elektricitätsmenge durch mechanische Arbeit zu vergrössern. Die älteren Apparate von NICHOLSON[2]), VOLTA[3]), BELLI[4]), sind durch neuere Apparate von VARLEY[5]), W. THOMSON[6]) und RIGHI[7]) verdrängt worden. Gebräuchlich sind von ihnen: der sogenanute Replenisher von THOMSON, der Wassertropfapparat von demselben und die Influenzmaschinen, welche im gewissen Sinne auch als Duplikatoren angesehen werden können, aber besonders behandelt werden sollen.

Die Theorie der Duplikatoren ist von MAXWELL ausführlich auseinander gesetzt worden[8]). Die Duplikatoren bestehen aus isolirten Conduktoren, von denen einige beweglich, andere fest sind. Die beweglichen Conduktoren werden an gewissen Stellen ihrer Bahn ganz von den festen umhüllt, wenigstens soll es theoretisch so sein. Praktisch lässt sich das nicht ausführen. Wir nehmen an, dass die Maschine zwei bewegliche Conduktoren A und B habe, und 4 feste C, E und D, F, von denen wir die ersteren beiden Induktoren, die letzteren Empfänger nennen.

Nun sei zuerst C positiv geladen und habe das Potential C. Der bewegliche Conduktor A sei ganz in C und habe das Potential A. Seine Elektricitätsmenge ist $\varkappa(A - C)$, wenn $\varkappa$ der Induktionscoëfficient ist (s. Elektrostatik, pag. 35).

Nun werde A, während es in C ist, mit der Erde verbunden. Seine Ladung ist dann $-\varkappa C$. Wir führen nun A aus C heraus und bringen es in D hinein und bringen A zur Berührung mit der Innenseite von D. Dann giebt es seine ganze Ladung an D ab.

Darauf möge A nach E kommen, welches negativ geladen sei, denselben Process durchmachen, so dass er positiv geladen wird und dann nach F gebracht werden, dem es seine Elektricität abgiebt.

So geht es weiter und man sieht, dass D und F immer neue Ladungen von gleicher Grösse erhalten, so lange C und E dasselbe Potential haben. Verbindet man aber nun noch den positiven Induktor C mit dem positiven Empfänger F

---

1) RIESS, Reibungselektricität Bd. I. § 298 f. Eine ausführliche Behandlung der Vorgänge im Elektrophor mit Berücksichtigung der dielektrischen Eigenschaften des Kuchens s. v. BEZOLD, WIED, Ann. 23, pag. 426. 1884.

2) NICHOLSON, Phil. Transactions 1788, pag. 403.

3) VOLTA, Collezione delle opere 1 (1), pag. 118. Firenze 1816.

4) BELLI, Annali delle Scienze del Regno Lomb. Veneto 1831, pag. 11.

5) VARLEY, Specification of Patent 1860 Jan. 27. No. 206.

6) THOMSON, W., Proc. R. Soc. 1867, Juni 20. Reprint. of Papers 416, pag. 330.

7) RIGHI, N. Cim. 7 u. 8, pag. 123. 1872.

8) MAXWELL, Elektricität u. Magnetismus I, pag. 333. Deutsche Ausgabe.



und den negativen Induktor E mit dem Empfänger D, so wachsen die Potentiale von C und E fortwährend und daher auch die Elektricitätsmengen.

Der zweite bewegliche Conduktor B befindet sich, abwechselnd mit dem ersten, jeweils in den entgegengesetzt geladenen Conduktoren und bringt also für sich selbst dieselbe Verstärkung der Ladung hervor, wie A.

Es sollen die Potentiale U_n von C und F und V_n von E und D nach n halben Umdrehungen berechnet werden.

Es seien eine halbe Umdrehung vorher diese Potentiale U_{n-1} und V_{n-1}.

Wenn der bewegliche Conduktor in C ist und zur Erde abgeleitet ist, so erhält er die Elektricitätsmenge

$$-\varkappa U_{n-1}.$$

Diese Elektricitätsmenge überträgt er auf D, dessen Potential V_{n-1} war und vergrössert dadurch dieses Potential um $-\frac{\varkappa}{k} U_{n-1}$, wenn k die Capacität von D und E zusammen ist. Also wird

$$V_n = V_{n-1} - \frac{\varkappa}{k} U_{n-1}.$$

Entsprechend

$$U_n = U_{n-1} - \frac{\varkappa'}{k'} V_{n-1}.$$

Setzt man zur Abkürzung

$$p^2 = \frac{\varkappa}{k} \qquad q^2 = \frac{\varkappa'}{k'},$$

so erhält man nach Umformungen

$$p U_n + q V_n = (p U_0 + q V_0)(1 - pq)^n$$
$$p U_n - q V_n = (p U_0 - q V_0)(1 + pq)^n.$$

Daraus ergiebt sich, da p und q positiv sind, dass $p U_n + q V_2$ sich der Null nähert, also U_n und V_n entgegengesetzte Vorzeichen haben, auch wenn U_0 und V_0 das nicht hatten.

Es verhält sich zuletzt $\frac{U_n}{V_n} = -\frac{q}{p}$.

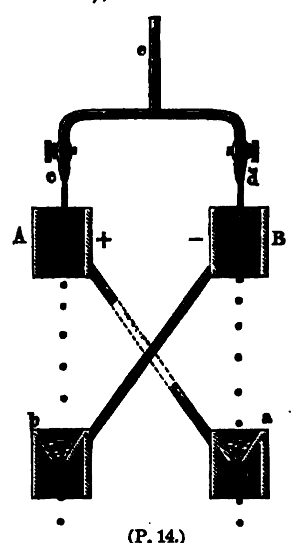
Ferner wächst $p U_n - q V_n$ fortwährend, so dass also, wie klein auch U_0 um V_0 gewesen sein mag, die Potentiale der Induktoren und Empfänger fortwährend steigen, so lange die Maschine in Gang ist.


(P. 13.)

Einen solchen Apparat im Kleinen, um vorhandene Ladungen oder Potentialdifferenzen zu vergrössern, hat W. THOMSON unter dem Namen Replenisher (Füllapparat) bei verschiedenen Apparaten angewendet. Derselbe besteht aus (Fig. 12) einem drehbaren Ebonitstab T, welcher zwei cylindrisch gebogene Metallstücke bb trägt. Diese letzteren bewegen sich in dem cylindrischen Metallgehäuse aa, welche mit den Leitern verbunden, zwischen denen die Potentialdifferenz verstärkt werden soll. Sobald die Stücke bb grade in der Mitte von aa sich befinden, so werden sie durch Federn mit der Erde in Verbindung gesetzt, so dass die entgegengesetzten Elektricitäten auf ihnen bleiben. Beim Weiterdrehen berühren sie dann zwei Federn, durch welche sie ihre Ladung an die zu ladenden Leiter abgeben[1]).

[1]) S. auch HALLWACHS, WIED. Ann. 29, pag. 300. 1886.

Ein anderer derartiger Apparat von W. THOMSON, den Wassertropfduplikator[1]), benutzt als bewegliche Conduktoren Wassertropfen. Fig. 14 giebt eine schematische Abbildung derselben. Aus einem zur Erde abgeleiteten Rohr *c* strömen zwei Wasserstrahlen, in Tropfen aufgelöst, der eine durch einen Metallcylinder *A*, der andere durch *B*. Sie fallen in zwei Trichter *b* und *a* und geben diesen und den mit ihnen verbundenen Leitern *A* und *B* ihre Influenzelektricität ab, die sie beim Durchfallen durch die zuerst schwach geladenen Cylinder *A* und *B* erlangt haben. Das Princip des Duplikators tritt hier sehr rein hervor.



(P. 14.)

5) Influenzmaschine. Die Maschinen, welche vermittelst der Influenz in continuirlicher Weise Elektricität erzeugen, und welche jetzt die Hauptquellen der Erzeugung freier Elektricität sind, nennt man Influenzmaschinen. Sie wurden fast gleichzeitig von TÖPLER[2]) und von HOLTZ[3]) (1865) in verschiedener Ausführung construirt. Die HOLTZ'sche Influenzmaschine (erster Art) hat sich am meisten bewährt. Ihre Einrichtung ist folgende. Sie besteht aus zwei Glasscheiben, von denen die eine (es sei die hintere) fest ist, die vordere, kleinere auf einer Axe sitzt, welche durch einen Schnurlauf in rasche Rotation versetzt wird. Die feste Scheibe ist von Ebonithaltern, welche auf Glassäulen stehen, gehalten. Sie hat in der Mitte ein kreisförmiges Loch zum Durchlassen der Axe und ausserdem auf beiden Seiten des horizontalen Durchmessers zwei ovale Löcher, welche sich gegen die Axe zu verengen. Auf ihrer hinteren Seite (der von der drehbaren Scheibe entferntesten) sind zwei Papiersektoren von 60° Centriwinkel aufgeklebt, vom Rande der Ovale an nach unten und oben. Diese nennt man die Belegungen. Sie sind verbunden mit zwei schmalen Papierstreifen, die auf der Vorderseite dieser Scheibe aufgeklebt sind, und die zwei dünne mit Spitzen versehene Bleche (oder auch mit Stanniol beklebte Pappstreifen) tragen, welche in die Mitte der Löcher hineinragen und gegen die drehbare Scheibe gebogen sind. Ihnen gegenüber auf der vorderen Seite der drehbaren Scheibe befinden sich zwei Aufsauger, Metallkämme, die an Metallstäben mit durchbohrten Metallkugeln befestigt sind und die auf isolirenden Glasfüssen stehen. Durch die durchbohrten Kugeln gehen zwei Metallstäbe, die sich gegen einander bis zur Berührung verschieben oder auseinander ziehen lassen. Sie heissen die Elektroden der Maschine. Die Metallstäbe zwischen den Kämmen und den durchbohrten Kugeln können mit Condensatoren verbunden werden, am einfachsten, indem man eine Glasröhre auf sie legt, die aussen und innen mit Stanniol beklebt oder auch versilbert sind. Endlich wird an die Axe der Maschine an der Vorderfläche der drehbaren Scheibe noch ein drehbarer Stab gebracht, der schräge Conduktor, welcher an seinen beiden Enden Spitzenkämme trägt, die der drehbaren Scheibe zugekehrt sind (die neutralen Kämme).

Beim Gebrauch werden zuerst die Elektroden ganz an einander geschoben,

---

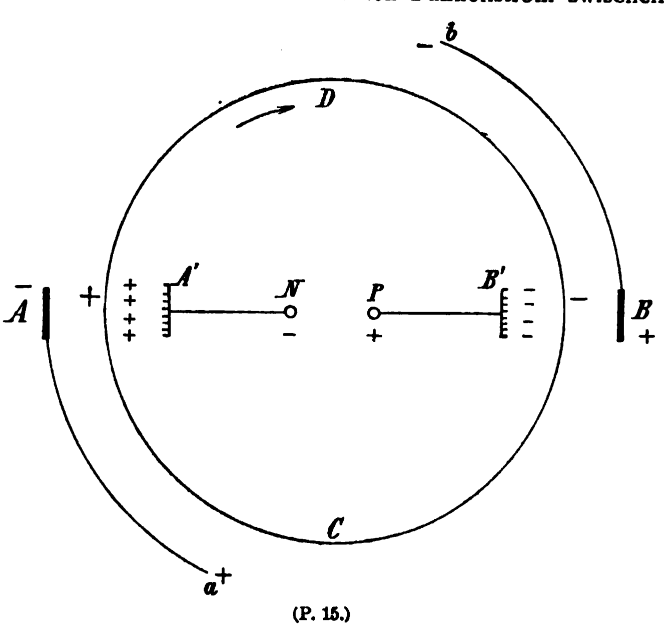
[1]) W. THOMSON, Repr. of Paper, pag. 321, s. ELSTER und GEITEL, WIED. Ann. 25, pag. 114. 1885.

[2]) TÖPLER, POGG. Ann. 125, pag. 469. 1865.

[3]) HOLTZ, POGG. Ann. 126, 127, 130. 1865. 1867.

bis zur Berührung, und dem einen Papierbeleg etwas Elektricität mitgetheilt etwa durch eine geriebene Glasstange oder einen geriebenen Ebonitstab und dabei die Maschine in Drehung versetzt. Wenn alles in Ordnung ist, hört man bald ein Zischen, welches anzeigt, dass die Maschine angegangen ist und nun kann man die Elektroden auseinanderziehen und erhält einen Funkenstrom zwischen ihnen, oder man kann auch mit den Elektroden beliebige Conduktoren verbinden und sie laden.

Der Vorgang in der Maschine erhellt am leichtesten aus beistehender Zeichnung[1]) (Fig. 15). Dabei ist die drehbare Scheibe als ein Cylinder gedacht, der sich in der Richtung der Pfeiler bei *D* dreht und dem aussen die Papierbelege *A* und *B* mit ihren Spitzen *a* und *b*, innen die Metallkämme *A'* und *B'* mit ihren Kugeln *N* und *P* gegenüberstehen. Von dem Querstab sei vorläufig abgesehen und *N* und *P* seien in Berührung. Wie in der obigen Beschreibung sei als Vorderfläche der drehbaren Scheibe diejenige bezeichnet, welche den Kämmen zugekehrt ist. Macht man den Papierbelag *A* durch Berühren mit einem Ebonitstab negativ elektrisch, so wird die bewegliche Scheibe ihr gegenüber auf beiden Seiten positiv elektrisch. Denn durch Influenz wird die Scheibe zuerst auf der Hinterseite positiv, auf der Vorderseite negativ elektrisch. Zugleich werden die Spitzen des Kammes positiv elektrisch durch Influenz. Diese positive Elektricitat von grosser Dichte strömt auf die Vorderseite der Platte über. neutralisirt deren negative und macht sie positiv elektrisch, da die Influenz in den Metallen sofort, in dem Isolator langsam vor sich geht; das Resultat ist also, dass die bewegliche Scheibe bei *A* auf beiden Seiten positiv geladen wird. Zugleich geht von dem influenzirten Saugkamm mit Elektrode die negative Elektricität von *A'* nach *NPB'*, von der Spitze *B'* strömt sie einerseits auf die Vorderseite der Glasscheibe und macht diese negativ elektrisch. Anderseits influenzirt sie die zweite Belegung *B*, so dass die Belegung bei *B* positiv, das entfernte Ende *b*, die Spitze, negativ elektrisch wird. Von dieser stömt die Elektricität auf die Rückseite der Scheibe und macht sie dort negativ elektrisch. Nun wird die Scheibe gedreht. Es wiederholt sich dann bei der ersten halben Umdrehung der Glasscheibe der Vorgang an allen Stellen, so dass auf ihn eine Hälfte auf beiden Seiten positiv elektrisch, die andere negativ elektrisch ist. Sobald aber die positive Hälfte an die Spitze *b* kommt, findet folgendes statt. Die Spitze *b* saugt positive Elektricität aus der Rückseite der Scheibe ein, d. h.



(F. 15.)

[1]) BERTIN, Ann. de chim. et phys. (4) 13, pag. 191.

sie lässt negative Elektricität auf die Hinterfläche strömen und sobald die Scheibe bis *B'* gekommen ist, saugen die Metallkämme *B'* positive Elektricität aus der Vorderseite der Scheibe ein. Diese strömt von *B'* durch *P*, *N* nach *A'* und verstärkt die frühere Strömung der negativen Elektricität von *A'* nach *N*, *P*, *B'*. Der Vorgang geht nun in derselben Weise weiter, es entsteht immer eine positive und eine negative Hälfte der Scheibe und die Elektricitäten strömen immer durch *ANPB*, die positive von der einen, die negative von der andern Seite. Sobald die Dichtigkeit der Elektricitäten auf *N* und *P* gross genug geworden ist, kann man die Kugeln trennen und die Elektricitäten gleichen sich in einem Funkenstrom durch die Luft aus. Um noch grössere Dichtigkeiten zu erhalten, macht man die Kugeln zu Köpfen von Leydener Flaschen und erhält dann von Zeit zu Zeit heftige Entladung vermittelst starker Funken.

Dass die Belege von Papier sind, nicht aus einem besseren oder schlechteren Leiter, hat seinen Grund darin, dass die Vertheilung der Elektricität auf ihnen eben mit mittlerer Schnelligkeit vor sich gehen muss. Die feste Scheibe, die zuerst nur den Zweck hat, die Papierbelege zu tragen, so dass nur die Spitzen die rotirende Scheibe berühren, hat ausserdem noch die Function, die Zerstreuung der Elektricität der rotirenden Scheibe in die Luft zu verhindern. Sie wird durch Influenz entgegengesetzt elektrisirt und hindert so durch ihre Anziehung die Zerstreuung[1]).

Wenn der Abstand der Kugeln *N* und *P* zu gross wird, so ladet sich das Leitersystem *A' N* so stark negativ, das System *B' P* so stark positiv, dass die von *D* kommenden Theile positiv bleiben, wenn sie beim Kamm *b B* vorbeigehen. Gelangen sie dann nach *a*, so strömt *a* nicht mehr positive, sondern negative Elektricität aus, wodurch *A* entweder unelektrisch oder sogar positiv wird. Dann hört die Maschine entweder auf zu wirken oder sie kehrt ihre Polarität um. Die zu grosse Ladung tritt um so weniger leicht ein, je grösser die Papierbelege sind; desshalb macht man diese ziemlich gross, etwa 60° umfassend. Ein Hauptmittel dagegen bietet der oben erwähnte schräge Conduktor mit seinen Kämmen, die durch Influenz die entgegengesetzte Elektricität auf die Scheibe ausströmen, bevor diese an die Umkehr bewirkenden Spitzen gelangt, und so die Aenderung der Polarität verhindern. In anderer Weise hat KUNDT[2]) das Umschlagen verhindert, indem er die Influenzmaschine zugleich als Reibungsmaschine einrichtete. Auf der Hinterseite der beweglichen Scheibe reibt sich diese bei der Rotation an einem angedrückten Reibzeug mit Seidenflügel, welches isolirt ist.

HOLTZ hat die Influenzmaschine noch in einer anderen Form construirt, die Elektromaschine zweiter Art[3]), welche indess viel weniger in Gebrauch ist. Sie besteht aus zwei horizontal liegenden gleich grossen Glasscheiben, welche in entgegengesetzter Richtung rotiren. Jeder Scheibe stehen zwei diametrale Kämme gegenüber; die der einen Scheibe sind rechtwinklig zu denen der andern angebracht. Die Maschine wird ebenfalls durch einen elektrisirten Körper erregt und verstärkt die erhaltene Ladung selbstthätig[4]).

Man kann nach POGGENDORFF's Vorgang zwei und mehr Maschinen so mit einander verbinden, dass die gleichnamigen Elektricitäten sich verstärken. Wenn

---

[1]) POGGENDORFF, POGG. Ann. Bd. 139, pag. 158. RIESS, Abh. 2, pag. 45.

[2]) KUNDT, POGG. Ann. 135, pag. 484. 1868.

[3]) HOLTZ, POGG. Ann. 130, pag. 128. 1867.

[4] Ausführliches s. POGGENDORFF in POGG. Ann. 150, pag. 1. 1873.

man andererseits auf eine ruhende Holtz'sche Maschine durch die zwei Spitzenkämme Elektricität (etwa von einer anderen gedrehten Elektrisirmaschine herrührend) auf die bewegliche Scheibe überströmen lässt und zwar durch den einen Kamm positive, durch den anderen negative, so rotirt die drehbare Scheibe von selbst weiter, wenn man ihr einen Anstoss gegeben hat[1]). Denn jeder Kamm lässt ja auf die Scheibe die gleichnamige Elektricität überströmen. Die gleich elektrisirten Stellen von Scheibe und Kamm stossen sich aber ab, während dieselben Stellen der Scheibe von dem anderen Kamm angezogen werden. Daher rotirt die Scheibe einer Influenzmaschine, wenn man ihre Kämme mit den Conduktoren einer anderen, bewegten, verbindet.

Die Influenzmaschinen von Töpler bestehen aus einer rotirenden Glasscheibe, welche auf der einen Seite mit 2 Sektoren von Stanniol, auf der andern Seite mit zwei Streifen von Stanniol beklebt sind. Je ein Streifen und ein Sektor sind verbunden. Auf den Streifen schleifen Pinsel von feinem Draht, welche mit den Elektroden verbunden sind, die ebenso wie bei Holtz an einander geschoben oder ausgezogen werden können. Unter die eine Hälfte der Glasscheibe wird eine elektrisirte Metallplatte gebracht. Diese vertheilt die Elektricität in dem, über ihr befindlichen Stanniol, so dass die gleichnamige (etwa positive) durch die eine Bürste zur Elektrode geht. Bei der Drehung wird dann die negative Elektricität dieser Belegung durch die andere Bürste zur anderen Elektrode geführt, während zugleich die erste Bürste die darunter befindliche Stelle stärker positiv ladet. So verstärken sich die Ladungen. Bei neueren Maschinen werden auf einer festen Glasscheibe zwei Papierbelegungen angebracht, die Vertheiler, während auf der beweglichen Scheibe eine Reihe von Stanniolblättchen im Kreise sich befinden, die Uebertrager, auf denen die Pinsel streifen, die mit den Elektroden wie vorher verbunden sind. Die Töpler-schen Maschinen sind in sehr grosser Form ausgeführt, mit zum Theil abgeänderter Construction[2]). Es werden Maschinen fabricirt, die bis 20 rotirende Scheiben auf der Axe sitzen haben, welche sich je zwischen zwei festen Glasscheiben befinden. Eine solche Maschine giebt einen Strom, dessen Stromstärke der Umdrehungsgeschwindigkeit proportional war und bei normalem Gange 0·081 Ampère betrug. Zum Schutz gegen Staub und Feuchtigkeit befinden sich die Scheiben in einem Glasgehäuse, welches durch Gasflammen erwärmt werden kann.[3])

Graetz.

Elektroskope und Elektrometer.

Elektrometer sind Instrumente, welche die Messung von Elektricitätsmengen und Potentialdifferenzen ermöglichen. Elektroskope sind Instrumente, welche Elektricitätsmengen oder Potentialdifferenzen anzeigen, ohne jedoch eine Messung derselben direkt zu gestatten. Alle Elektrometer und Elektroskope beruhen auf der Anziehungs- und Abstossungswirkung, welche elektrisirte Körper nach dem Coulomb'schen Gesetz auf einander ausüben. In den meisten Fällen werden die

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. 139, pag. 513. 1870.

[2]) Töpler, Elektrotechn. Zeitschr. 1, pag. 56. 1886.

[3]) Weitere Literatur über Influenzmaschinen s. Hempel, Wied. Ann. 25, pag. 493. 1885. Elster und Geitel, Wied. Ann. 25, pag. 493. 1887. Lommel, Wied. Ann. 25, pag. 678. 1887. Hillairet, Bull. Soc. internat. des électr. 2, pag. 324. 1885.

Elektrometer nur benutzt, um Ladungen oder Potentiale mit einander zu vergleichen, speciell sie auch mit der festgewählten Einheit der Elektricitätsmenge und des Potentials zu vergleichen und dann so ihre absoluten Werthe festzustellen. Dagegen giebt es auch Elektrometer, welche die erwähnten Kräfte direkt im mechanischen Maass zu bestimmen gestatten; diese ergeben also von selbst die Elektricitätsmengen und Potentiale in mechanischem (absolutem) Maass. Man nennt diese deshalb absolute Elektrometer.

Von den Elektroskopen ist das einfachste eine pendelnde Hollundermarkkugel, welche an einem Stäbchen befestigt ist, das auf einen elektrisirten Leiter aufgesetzt wird. Durch Influenz wird sie elektrisch und von dem Leiter abgestossen, wodurch sie sich, je nach der Stärke seiner Ladung, um einen mehr oder minder grossen Winkel hebt.

Gebräuchlicher, weil empfindlicher, ist das Goldblattelektroskop. Zwei dünne Streifchen von Blattgold sind an einem metallischen Stil befestigt, der an seinem andern Ende eine Kugel oder eine Platte trägt. Der Stil ist durch den Hals eines Glasgefässes gesteckt, in dessen Innerem die Goldblättchen schweben, wodurch sie einerseits isolirt, andererseits den Luftströmungen nicht ausgesetzt sind. Der Knopf wird mit dem Körper berührt, dessen Elektricität angezeigt werden soll. Um etwaige Elektrisirungen der Glashülle, die uncontrollirbar sind, einflusslos zu machen, ersetzte BEETZ[1]) die Glashülle durch eine Metallhülle mit Glasfenster. Das Elektroskop von BOHNENBERGER (Fig. 16) besteht aus einem einzigen Goldstreifchen, das auch an einem Metallstil mit Knopf befestigt ist und in einem Gehäuse in der Mitte zwischen zwei Platten vertikal hängt, welche mit den Enden einer ZAMBONI'schen (trocknen) Säule (bestehend aus an einander geschichteten kreisförmigen Gold- und Silberpapierblättchen, die mit ihren Papierseiten an einander geklebt sind) verbunden und dadurch (die eine positiv, die andere negativ) elektrisch sind. Wird das Goldstreifchen geladen, so wird es von der ungleichnamigen Platte angezogen, von der gleichnamigen abgestossen. Das Elektroskop giebt also sowohl die Elektrisirung als ihre Art zu erkennen. Alle Elektrometer sind natürlich von selbst auch als Elektroskope benutzbar.



(P. 16.)

Die Elektrometer lassen sich in zwei Klassen theilen. Bei denen der ersten werden zwei isolirte Leiter, beide, mit Elektricität von dem zu untersuchenden Conductor versehen, wodurch sie einander abstossen. Dazu gehören die Drehwaage, das Sinuselektrometer, das absolute Elektrometer von THOMSON.

Die Elektrometer der zweiten Klasse enthalten einen durch eine fremde Quelle stets geladenen Leiter und die zu messende Elektricitätsmenge wird einem andern Leiter mitgetheilt, Die entstehenden Anziehungs- oder Abstossungskräfte werden gemessen. Zu diesen gehören das Elektrometer von HANKEL und das Quadrantelektrometer von THOMSON mit seinen Modifikationen.

Sobald man die beiden Leiter, den festen und beweglichen, elektrisirt und dann isolirt, so ist die auf ihnen befindliche Elektricitätsmenge das Objekt der Messung. Wenn man dagegen diese Leiter (oder einen von ihnen) mit Körpern

[1]) BEETZ, POGG. Ann. 158, pag. 320. 1876.

dauernd verbindet, die bestimmtes Potential haben, so dass die Leiter auf demselben Potential sind, so werden durch die Elektrometer Potentiale gemessen.

Die COULOMB'sche Drehwaage besteht aus einem cylindrischen Glassgefäss, oben mit einer Glasplatte verschlossen, welche eine lange Glasröhre trägt. In der Glasröhre befindet sich ein Draht, der oben an einem Theilkreis befestigt ist, während er unten in der Mitte des Glascylinders eine horizontale Fassung trägt, durch die der horizontale Waagebalken der Drehwaage hindurchgeht. Der Waagebalken besteht aus einem Schellackcylinder mit angeklebten Glasfäden, und trägt an dem einen Ende eine vergoldete dünne Hollundermarkkugel, an dem andern eine vertikal gestellte kleine Glimmerscheibe. Durch eine seitliche Oeffnung der Glasscheibe auf dem Cylinder wird eine Hollundermarkkugel (oder auch Metallkugel), die an einem Glas- oder Schellackstab befestigt ist, bis in die Höhe der beweglichen Kugel eingeschoben. Diese heisst die Standkugel. Die Stellung des Wagebalkens wird entweder auf einer Skala abgelesen, die in dem Glascylinder eingerissen oder auf ihn aufgeklebt ist, oder sie wird durch ein Fernrohr mit Okularmikrometer beobachtet. Zweckmässig kann man auch an der Axe des Balkens einen Spiegel befestigen, den man mit Fernrohr und Skala beobachtet. Die Torsion des Fadens wird an dem Torsionskreis oben abgelesen. Standkugel und bewegliche Kugel werden gleichnamig elektrisirt, indem man die bewegliche zuerst mit der elektrisirten Standkugel in Berührung bringt. Wenn zunächst beide Kugeln unelektrisch sind, so möge der Winkel, den der Waagebalken mit dem durch die Standkugel gehenden Radius bildet, gleich φ sein. Werden dann beide Kugeln geladen und bildet nun im Gleichgewicht der Waagebalken den Winkel ϑ mit der Axe, so ist die Entfernung der beiden Kugelmittelpunkte von einander $2a \sin\frac{\vartheta}{2}$, wenn a den Abstand jeder Kugel vom Centrum der Drehwaage bezeichnet. Ist in dieser Stellung die Kraft zwischen beiden Kugeln F, so ist $F\cos\frac{\vartheta}{2}$, die Kraft senkrecht zum Hebelarm der beweglichen Kugel, also $Fa\cos\frac{\vartheta}{2}$ das Drehungsmoment der Kraft um den Aufhängefaden. Ist M der Torsionscoëfficient des drehbaren Theiles, so ist

$$Fa\cos\frac{\vartheta}{2} = M(\vartheta - \varphi).$$

M ist bekannt und leicht zu bestimmen. Wenn K das Trägheitsmoment des Waagebalkens und T die Dauer einer Torsionsschwingung ist, so ist

$$M = 4\pi^2 \frac{K}{T^2}.$$

Daraus bestimmt man F und da $F = \dfrac{ee'}{4a\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right)^2}$ ist, so ergiebt sich

$$ee' = 4M(\vartheta - \varphi)\, a \sin\frac{\vartheta}{2} \tang\frac{\vartheta}{2}.$$

Dabei ist jedoch nicht beachtet, dass die geladenen Kugeln auf dem Glasgehäuse Elektricität influenziren. Angenähert kann man diesen Einfluss berechnen.[1]) Bezeichnet nämlich b den Radius des Gehäuses der Drehwaage, so ist die genauere Formel

$$ee' = \frac{M(\vartheta - \varphi)}{a^2 \sin\vartheta \left(\dfrac{1}{8a^3 \sin^3\frac{\vartheta}{2}} - \dfrac{1}{b^3}\right)}.$$

[1]) MAXWELL, Treatise on Electr. I. pag. 342 (deutsche Ausgabe).

Das Elektrometer von DELLMANN[1]) mit der Verbesserung von R. KOHLRAUSCH[2]) ist äusserlich der Drehwaage ähnlich. Ein Metallgehäuse mit oberer Spiegelglasplatte trägt eine Glasröhre, in der oben in einem Torsionskreis ein Glasdraht befestigt ist. Der Glasdraht trägt unten einen geraden Silberstreifen (Nadel) mit kugelförmigen Enden, welcher vor einem Silberstreifen spielt, der isolirt auf dem Boden des Metallgehäuses aufsitzt. Im Boden des Gehäuses ist eine Kreistheilung angebracht. Die Einstellung der Nadel wird durch eine Lupe beobachtet. Den Silberstreifen kann man bis zur Berührung mit der Nadel heben. Beim Gebrauch stellt man die Nadel senkrecht zum Streifen, bringt sie zur Berührung mit dem Silberstreifen und theilt ihnen zusammen Elektricität mit. Dadurch stossen sich Streifen und Nadel ab und man muss den Glasdraht um einen Winkel α tordiren, damit Streifen und Nadel einen bestimmten Winkel β mit einander bilden. Bei einer andern Elektricitätsmenge e_1 muss man den Glasfaden um einen andern Winkel α_2 tordiren. Es ist dann

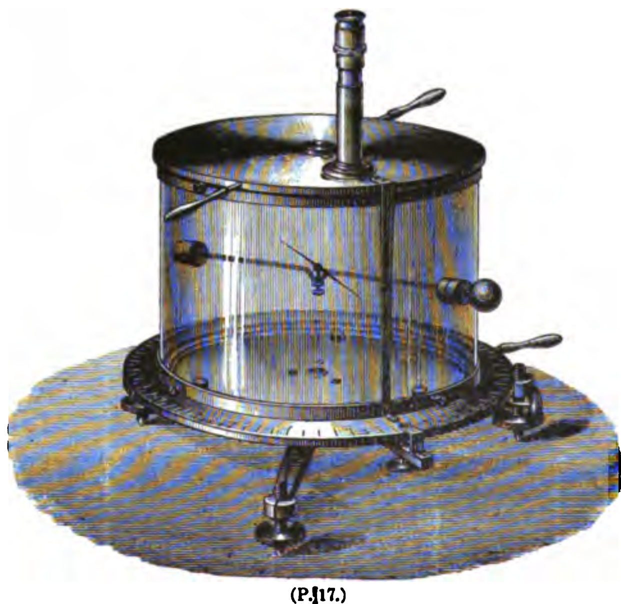
$$e^2 = const\,(\alpha + \beta), \qquad e_1{}^2 = const\,(\alpha_1 + \beta),$$

also

$$\frac{e}{e_1} = \sqrt{\frac{\alpha + \beta}{\alpha_1 + \beta}}.$$

Sinuselektrometer von RIESS.

Das Sinuselektrometer von RIESS[3]) (Fig. 17) benutzt als beweglichen Leiter eine Magnetnadel, die auf der Mitte eines Metallstabes auf einer Spitze drehbar befestigt ist. Der Stab ist durch einen Glascylinder hindurchgesteckt, an den Wänden eingekittet. Der Glascylinder ist oben mit einer drehbaren Metallplatte verschlossen und sitzt unten drehbar auf einer Kreistheilung auf. Beim Gebrauch wird der Stab und mit ihm die Magnetnadelel ektrisirt und diese wird dadurch aus ihrer früheren Standlage um einen Winkel abgelenkt. Man dreht nun den ganzen Cylinder mit Stab nach, so dass die Nadel wieder dieselbe Lage gegen den Stab hat, wie früher. Ist φ der Winkel, um den der Cylinder nachgedreht wurde, so wirkt der Erdmagnetismus mit einer Kraft, die propotional $\sin\varphi$ ist, auf die Nadel, es ist also



(P.J17.)

$$e^2 = C \cdot \sin\varphi \quad \text{und} \quad e_1{}^2 = C \cdot \sin\varphi_1,$$

wenn C eine Constante, e und e_1 zwei Ladungen des Systems sind. Also ist

[1]) DELLMANN, POGG. Ann. 55. 1848. 86. 1852.
[2]) R. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. 72. 1847. 74. 1848.
[3]) RIESS, POGG. Ann. Bd. 96, pag. 513. 1855.

$$\frac{e}{e_1} = \sqrt{\frac{sin\varphi}{sin\varphi_1}}.$$

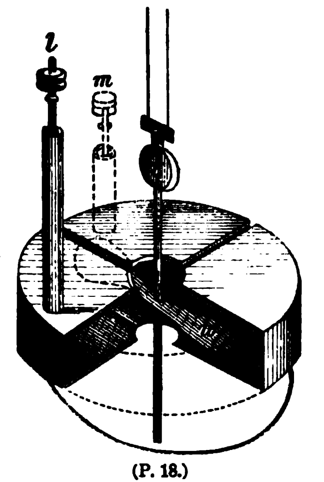
Diese Apparate isoliren also die Elektricitätsmengen, welche auf das bewegliche System übergeführt sind und messen daher direkt die Ladungen.

Elektrometer von HANKEL.

Von den Elektrometern der zweiten Art ist das HANKEL'sche das einfachste. Es ist ein zum Messen eingerichtetes BOHNENBERGER'scher Elektroskop. Ein Goldblättchen befindet sich zwischen Metallplatten, welche mit den Polen einer Batterie von VOLTA'schen Elementen (100—200 Gläser mit Wasser als Flüssigkeit Zink und Kupfer als Metallen isolirt auf Schellack oder Paraffin gesetzt) verbunden sind. Die Metallplatten lassen sich durch eine Mikrometerschraube auf einer Theilung verschieben, so dass sie einander genähert oder von einander entfernt werden können. Die Stellung des Goldblattes wird durch ein Mikroskop mit Okularmikrometer beobachtet. Das Goldblatt ist ziemlich lang und an einem Metallstab befestigt, der aus dem Gehäuse des Elektrometers herausragt und einen Knopf trägt, durch den er mit dem Untersuchungskörper verbunden werden kann. Zwischen Säule und Platten befindet sich noch ein isolirter Commutator, um die Art der Elektricität auf den Platten wechseln lassen zu können. Die Platten befinden sich auf einem bestimmten Potential und haben bestimmte Elektricitätsmengen. Das Goldblatt erhält eine Elektricitätsmenge, die dem Potential des Untersuchungskörpers proportional ist. Der Ausschlag des Goldblättchens, der immer klein bleibt, ist daher dem Potential des untersuchten Körpers proportional. Nach demselben Princip hat BRAUN[1]) einfache Elektrometer construirt, welche die Potentiale direkt in VOLTS abzulesen gestatten[2]).

Quadrantelektrometer von W. THOMSON.

Das Quadrantelektrometer von W. THOMSON, das empfindlichste und am meisten benutzte Elektrometer, hat folgende Einrichtung. Eine cylindrische Kapsel aus Messing, (Fig. 18), ist in vier Quadranten zerschnitten, welche durch Glasfüsse in dem Apparat befestigt sind. Drei Quadranten sind fest, der vierte lässt sich mikrometrisch verschieben. Innerhalb der Quadranten schwingt eine lemniskatenförmig geschnittene Nadel M aus Aluminiumblech, welche an einem feinem Coconfaden aufgehängt ist, der einen kleinen Spiegel trägt zur Beobachtung mit dem Fernrohr oder in der THOMSON'schen Construction zur Entwerfung des Bildes einer Lampe auf eine Skala. Unterhalb der Nadel, als Verlängerung der Cocons, befindet sich ein Platindraht, der in Schwefelsäure taucht. Je zwei gegenüberstehende Quadranten sind mit einander und mit je einem Knopf l, m verbunden, der auf dem Deckel des Apparates steht. Durch diese Knöpfe werden die Quadraten mit den beiden Leitern verbunden, deren Potentialdifferenz gemessen werden soll, von denen der eine auch die Erde sein kann. Die Nadel wird stets auf einem constanten hohen



(F. 18.)

---

[1]) BRAUN, WIED. Ann. 31, pag. 856. 1887.

[2]) Ueber das Goldblattelektroskop s. KOLACZEK, WIED. Ann. 28, pag. 525. 1886.

Potentialniveau gehalten. Das hat THOMSON dadurch erreicht, dass er den ganzen Apparat in eine Glasglocke setzte, welche unten die Schwefelsäure enthält, aussen mit Staniol beklebt war, und so eine Leydener Flasche bildete, die durch einen in die Schwefelsäure tauchenden Draht von aussen geladen werden konnte. Von der Schwefelsäure ging dann die Ladung durch den Draht zur Nadel. Zugleich dient die Schwefelsäure zur Dämpfung der Nadelschwingungen. Bei anderen (nicht den Original-) Quadrantelektrometern wird das hohe Potential der Nadel dadurch hervorgebracht, dass man einen Pol einer vielpaarigen Säule mit der Schwefelsäure verbindet, den andern ableitet. Dann sind die Quadranten auch nicht in einer Leydener Flasche befestigt, sondern stehen in einem Glas oder Metallgehäuse.

Bei den THOMSON'schen Elektrometern ist noch eine Vorrichtung angebracht, um das Potential der inneren Belegung der Flasche und damit der Nadel auf constantem Niveau zu erhalten und dies zu erkennen. Das erste erreichte THOMSON durch den Replenisher (Füllapparat), der auf pag. 55 beschrieben und erklärt ist. Um die Constanz der Ladung zu prüfen, ist die innere Belegung der Flasche verbunden mit einer kreisförmigen Metallplatte und einem darüber befindlichen Aluminiumblech, welches in einen langen Hebel ausläuft. Der Hebel trägt, wie beim Schutzringelektrometer näher besprochen werden wird, ein Haar, das zwischen zwei Marken einsteht, wenn die Ladung unverändert geblieben ist. Der Replenisher wird so lange gedreht, bis diese Einstellung erfolgt ist.

Ist V das Potential der Nadel, V_1 und V_2 die Potentiale der beiden Quadrantenpaare, so ist die Ablenkung der Nadel[1])

$$D = (V_1 - V_2)[V - \tfrac{1}{2}(V_1 + V_2)].$$

Ist nun V sehr gross gegen $V_1 + V_2$, so ist

$$D = (V_1 - V_2)\,V$$

und bei zwei verschiedenen Potialdifferenzen $V_1 - V_2$ und $V_1' - V_2'$ sind die entsprechenden Drehungen der Nadel D und D_1.

$$D = (V_1 - V_2)\,V, \qquad D_1 = (V_1' - V_2')\,V.$$

Ist das eine Quadratenpaar (II) zur Erde abgeleitet, so ist

$$D = V_1 V, \qquad D_1 = V_1' V,$$

also

$$\frac{D}{D_1} = \frac{V_1}{V_1'}.$$

V_1 resp. V_1' ist das Potential des Leiters, wenn dieser mit dem Quadratenpaar verbunden ist. Es sei K die Capacität des Leiters, K' die des betreffenden Quadratenpaares, A das gesuchte Potential des Leiters ohne Verbindung mit den Quadranten, A' das der Quadranten, so ist

$$V_1 = \frac{KA + K'A'}{K + K'},$$

also

$$A = V_1 + \frac{K'}{K}(V_1 - A').$$

Ist also K gross gegen K' oder $V_1 - A'$ sehr klein, so ist $A = V_1$.

Ueber die verschiedenen Schaltungsweisen der Quadranten und der Nadel liegt eine Untersuchung von HALLWACHS vor.[2])

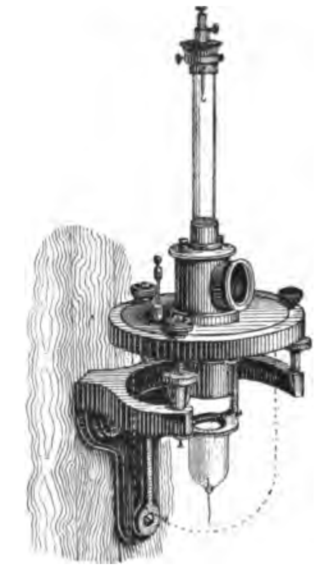
---

[1]) MAXWELL, Treatise I., pag. 353 (Deutsche Ausgabe.)

[2]) HALLWACHS, WIED. Ann. 29, pag. 1. 1886.

Bei dem Cylinderquadrantelektrometer von EDELMANN (Fig. 19) sind die Quadranten cylindrisch in die Länge gezogen und die Nadel hat zwei den Quadranten parallele cylindrisch gebogene Endflächen. Die Dämpfung wird durch Schwefelsäure bewirkt, die Ladung der Nadel durch eine vielpaarige Wassersäule. Ein kleiner Magnet giebt der Nadel die Nullstellung.

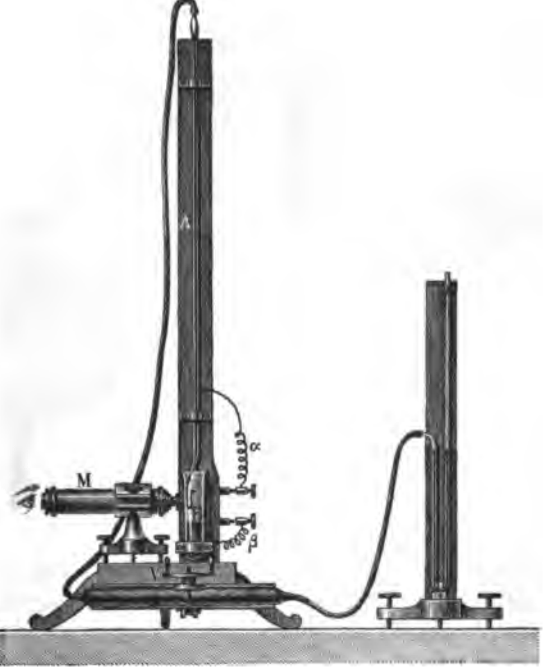
Andere Abänderungen des THOMSON'schen Quadrantelektrometers sind von RIGHI[1]), MASCART u. A. angegeben worden[2]).



(F. 19.)

Capillarelektrometer von LIPPMANN.

Auf ganz anderen Principien beruht das LIPPMANN'sche Capillarelektrometer[3]), welches direkt zur Messung von Potentialen geeignet ist. Dasselbe basirt auf der Veränderung der Capillarconstante zwischen Quecksilber und Schwefelsäure durch Abscheidung von Wasserstoff an ihr. Es besteht (Fig. 20) aus einer langen Glasröhre, welche unten in eine sehr feine ($\frac{1}{1000}$ *mm*) Spitze ausläuft. Diese Spitze taucht in ein Gläschen, dessen Boden mit Quecksilber bedeckt ist, während darüber verdünnte Schwefelsäure (33 %) steht. Glasröhre und Spitze sind mit Quecksilber gefüllt. In der Spitze befindet sich die zu polirisirende Grenzfläche zwischen Quecksilber



(F. 20.)

[1]) RIGHI, Mem. del Istituto di Bologna (3) 7, pag. 193. 1876.

[2]) Weitere Literatur darüber s. HOPKINSON, Phil. Mag. (5) 19, pag. 291. 1885. BICHAT u. BLONDLOT, Compt. rend. 102, pag. 753; 103, pag. 245. 1886. LIPPMANN, Compt. rend. 102, pag. 666. 1886. CARPENTIER, Compt. rend. 104, pag. 1694. 1887. HARTWICH, WIED. Ann. 35, pag. 772. 1888. VOLLER, WIED. Ann. 34, pag. 286. 1888. GOUY, Journ. d. phys. (2) 7, pag. 97. 1888; Compt. rend. 110, pag. 1125. 1890. GUGLIELMO, Riv. Scient. Industr. 1887. LEDEBOER et MANOEUVRIER, Compt. rend. 105, pag. 571. 1887. GÖTZ u. KURZ, Ber. d. Münch. Akad. 1887, pag. 195.

[3]) LIPPMANN, POGG. Ann. 149, pag. 547. 1873; Compt. rend. 76, pag. 1407. 1873; Ann. chim. et phys. (5) 5, pag. 494. 1875; Beibl. 4, pag. 480. 1880; Compt. rend. 83, pag. 278. 1876. GRAETZ, Beibl. 3, pag. 633. E. v. FLEISCHL, Archiv für Anatomie u. Physiologie 1879, pag. 283. CHERVET, Compt. rend. 97, pag. 669. 1883. CLAVERIE, Journ. de phys. (2) 2, pag. 420. 1883. OSTWALD, OSTWALD's Zeitschr. I, pag. 403. 1887. BERGET, Lum. él. 37, pag. 63. 1890. PASCHEN, WIED. Ann. 39, pag. 43. 1890.

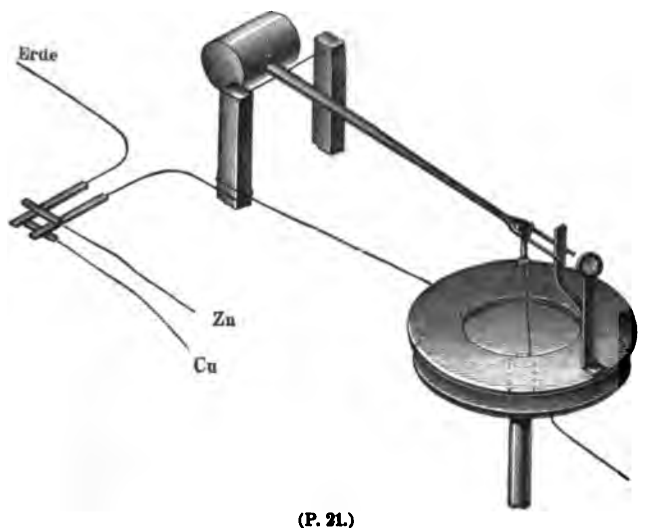
und Schwefelsäure, die durch ein Mikroskop mit Mikrometer beobachtet wird. Das Quecksilber in der Röhre ist mit dem negativen Pol, das im Gefäss mit dem positiven Pol verbunden, deren Potentialdifferenzen gemessen werden sollen. Durch die Polarisation wird Wasserstoff abgeschieden, der Meniskus geht zurück und man bringt ihn durch Luftdruck wieder an dieselbe Stelle. Zu dem Zweck ist die Glasröhre durch einen Schlauch mit einem Kautschuksack verbunden, der zwischen Brettern liegt und durch Zusammenschrauben derselben zusammengepresst werden kann. Der Druck wird an dem seitlich angebrachten Manometer gemessen und ist ein Maass für die Potentialdifferenz. Das Elektrometer kann nur bis zu Potentialdifferenzen von 0·9 DANIELL angewendet werden.

Absolutes Schutzringelektrometer von THOMSON.

Dieses Elektrometer dient dazu, um Elektricitätsmengen in absolutem Maass aus der Kraft zu bestimmen, mit der sie sich anziehen oder abstossen. Wenn zwei Metallscheiben mit verschiedenem Potential einander sehr nahe gebracht werden, so ist die Elektricität auf beiden fast allein auf den einander zugewendeten Flächen vorhanden und dort gleichförmig vertheilt, bis auf ein kleines Stück in der Nähe des Randes. Die Ladung E jeder Scheibe ist dann proportional ihrer Grösse F, ferner der Potentialdifferenz gegen die andere Scheibe $V_1 - V_2$ und umgekehrt proportional dem Abstand der Scheiben d, also

$$E_1 = \frac{F_1(V_1 - V_2)}{d}, \qquad E_2 = \frac{F_2(V_2 - V_1)}{d}.$$

Um nur den gleichförmig geladenen Theil zu benützen, machte THOMSON[1]) den centralen Theil der einen Scheibe allein beweglich, während der übrige Theil fest bleibt und einen Schutzring bildet. Der Apparat (Fig. 21) besteht also aus einer festen Platte, die auf einem Ebonitstab ruht, welcher durch eine Mikrometerschraube auf- und abbewegt werden kann. Ihr parallel befindet sich die obere Platte, bestehend aus dem Schutzringe, der befestigt, und aus der beweglichen Platte, die an einem Waagebalken an drei Fäden aufgehängt ist. Der Waagebalken ist durch ein Gegengewicht äquilibrirt. Sein Ende, an dem die bewegliche Scheibe hängt, ist gabelförmig gestaltet und über der Gabel ist ein feines Haar gespannt, das durch eine Lupe beobachtet und zwischen zwei Punkte auf einer Emailplatte eingestellt wird. Dies kann auf weniger als 0·005 *mm* genau gemacht werden. Diese Einstellung dient dazu, um die bewegliche Scheibe immer genau in der Ebene des Schutzrings zu haben. Diese Lage nennt man Visirlage. Auf den



(F. 21.)

[1]) THOMSON, Reprint. of Papers, pag. 281.

Ring ist ein Metallgehäuse gesetzt, welches die bewegliche Scheibe umgiebt. Ring, Gehäuse und bewegliche Scheibe sind leitend verbunden, aber von den übrigen Theilen des Apparates isolirt.

Um die Potentialdifferenz zweier Leiter absolut zu messen, verbindet man die beiden Platten jeden mit einem der Leiter, hebt das Gewicht G ab, das die Platte in der Visirlage hält, und schraubt die feste Scheibe so lange in die Höhe, bis sie durch die elektrische Anziehung die bewegliche Scheibe wieder in die Visirlage gezogen hat. In dieser Stellung ist die elektrische Anziehung gleich diesem Gewicht G (d. h. der Masse M mal der Beschleunigung g). Die Anziehungskraft ist aber, wenn F die Fläche der beweglichen Scheibe, V die gesuchte Potentialdifferenz, d der Abstand ist, gleich

$$\frac{V^2 F}{8\pi d^2},$$

also wird

$$V = d\sqrt{\frac{8\pi G}{F}},$$

Der Abstand d wird dadurch bestimmt, dass man die Stellung der Mikrometerschraube abliest, wenn die feste Scheibe bis ganz zur Berührung mit der beweglichen und dem Schutzring gehoben ist und davon abzieht die Stellung der Schraube bei der jeweiligen Messung. Damit die elektrische Anziehung hinreichend gross sei bei nicht zu geringem Abstand der Platten, verbindet THOMSON Schutzring und bewegliche Platte mit einer constant geladenen Leydener Flasche und zwar bildet, wie in seinem Quadrantelektrometer, das Gehäuse des Elektrometers selbst die Flasche. Um ihre Ladung constant zu erhalten, ist dann noch ein Replenisher angebracht und zur Erkennung der Constanz ein Prüfelektrometer, wie beim Quadrantelektrometer beschrieben wurde. Die feste Platte wird dann mit dem Körper verbunden, dessen Potential gemessen werden soll. Es ergiebt sich aus dem äquilibrirenden Gewicht und dem Abstand d der absolute Werth der Differenz dieses Potentials gegen das der Leydener Flasche. Man kann auf diese Weise dann andere Elektrometer mit diesem absoluten graduiren. Aehnliche Elektrometer sind in THOMSON, Reprint of Papers, pag. 292 ff., beschrieben [1]).

GRAETZ.

Eigenschaften der Dielektrika.

I. Grundthatsachen in Bezug auf dielektrische Eigenschaften der Körper.

Die Gesetze der Elektrostatik, wie sie aus dem COULOMB'schen Gesetz sich ergeben, insbesondere die Vertheilung der Elektricität auf Leitern durch Influenz nehmen keine weitere Rücksicht auf die zwischen den Leitern befindlichen Isolatoren als die, dass sie ihnen eben die isolirende Eigenschaft zuschreiben. Obwohl indess schon von MUSSCHENBROEK, WILKE, CUTHBERSON und CAVENDISH [2]) gefunden war, dass die Substanz des isolirenden Mediums selbst einen Einfluss

[1]) S. JAUMANN, Wien. Ber. 95 (2), pag. 651. PIONCHON, Journ. de phys. (2), pag. 231. 1890. S. auch das Schraubenelektrometer von THOMSON (long range electrometer) bei QUINCKE, WIED. Ann. 19, pag. 560. 1883.

[2]) S. die Literatur in WIEDEMANN, Elektricität, Bd. II, pag. 1. 1883.

auf die Vertheilung ausübe, wurde diese neue Eigenschaft der Isolatoren doch erst gründlich untersucht und auf zahlenmässige Angaben zurückgeführt, als FARADAY[1]) diese Frage aufnahm. FARADAY bezeichnete die Eigenschaft der Isolatoren, elektrische Wirkungen durch sich hindurch zu lassen, als dielektrische Eigenschaft derselben, und die Isolatoren selbst als Dielektrika.

Die Frage, welche sich FARADAY stellte, formulirte er folgendermaassen: Gesetzt A sei eine in der Luft aufgehängte elektrisirte Metallplatte, B und C seien zwei gleich grosse, in gleichem Abstand von A aufgehängte, zur Erde abgeleitete Platten, so wird A auf B und C in gleicher Weise influenzirend wirken. Die Elektricitätsmengen auf B und C werden die gleichen sein. Wenn nun bei dieser Stellung der Platten zwischen A und C statt Luft ein anderes Dielektrikum, z. B. Schellack gebracht wird, wird dann die Influenz zwischen ihnen dieselbe bleiben, wird C noch dieselbe Elektricitätsmenge durch Influenz erhalten, wie B?

Um diese Frage zu entscheiden, wendete FARADAY zwei kugelförmige Condensatoren an, von denen der eine Luft als Zwischenschicht zwischen den Kugelflächen enthielt, während in dem andern die untere Hälfte des Zwischenraums durch eine Halbkugel aus Schellack ersetzt werden konnte. Wenn beide Apparate Luft als Zwischenmedium enthielten, so theilte sich eine Ladung, die dem einen ertheilt wurde, in solcher Weise zwischen ihnen, dass beide gleichviel Elektricität enthielten. Dies wurde durch den Ausschlag eines Elektroskops erkannt. Enthielt aber der erste Apparat Schellack statt Luft, und wurde der zweite geladen und diese Ladung dann zwischen ihm und dem ersten getheilt, so bekam der Schellackcondensator eine weit grössere Ladung. Setzte man die Capacität des Luftcondensators gleich 1, so war die des Schellackcondensators = 1·55.

Wurde der Schellackcondensator zuerst geladen und seine Ladung mit dem Luftcondensator getheilt, so enthielten nach der Theilung beide mehr Ladung als im umgekehrten Falle (weil nämlich der Schellackcondensator mehr Elektricität aufgenommen hatte), und es ergab sich die Capacität des Schellackcondensators = 1·47 von der des Luftcondensators. Aus zwei anderen ähnlichen Versuchen ergaben sich noch die Zahlen 1·50 und 1·49 für dasselbe Verhältniss der Capacitäten, so dass im Mittel 1·50 als das Verhältniss der Capacität des Schellackcondensators (wobei aber nur die eine Hälfte des Zwischenraumes mit Schellack gefüllt war) zu der des Luftcondensators genommen werden konnte.

In derselben Weise bestimmte dann FARADAY die dielektrischen Eigenschaften anderer Körper. Er bezeichnete die so gefundenen Zahlen als die specifische induktive Capacität der Substanzen, ein Ausdruck, der in England noch gebräuchlich ist, während man in Deutschland diese Zahlen als Dielektricitätsconstanten bezeichnet. Unter der Dielektricitätsconstante einer Substanz versteht man speciell das Verhältniss der Capacitäten eines Condensators, wenn er einmal die Substanz, das andere Mal die Luft als Zwischenmedium erhält. Es ist dabei zu bemerken, dass die Zahlen von FARADAY nicht die eigentlichen Dielektricitätsconstanten sind, sondern auf diese reducirt werden müssen, weil der Zwischenraum zwischen den Kugeln eben nicht ganz mit den dielektrischen Körpern ausgefüllt war und dass zweitens diese Zahlen nicht sehr genau sind, weil die Dielektrica die Metallfläche berührten, was Complikationen hervorbringt.

Berechnet man die eigentlichen Dielektricitätsconstanten aus diesen Versuchen, so erhält man für

[1]) FARADAY, Experimental Researches, XI. Reihe 1252 ff. 1837. Deutsche Ausgabe von KALISCHER, Bd. I, pag. 354 ff.

Schellack	2
Glas	2·2
Schwefel	2·24
Wallrath	1·3—1·6.

Bei Terpentinöl und Naphta ergeben sich keine sicheren Resultate. Ebensowenig konnte FARADAY entscheiden, ob Luft von verschiedenem Druck, von verschiedener Temperatur, von verschiedener Feuchtigkeit oder ob verschiedene Gase sich anders verhielten als Luft.

Nachdem so die verschiedenen Eigenschaften der verschiedenen Dielektrica in Bezug auf die Vertheilung der Elektricität durch sie hindurch nachgewiesen waren, handelte es sich darum, erstens eine Vorstellung von der Ursache dieser dielektrischen Erscheinungen zu gewinnen, zweitens die Gesetze dieser Erscheinungen mathematisch auszudrücken und drittens die Constanten verschiedener Substanzen zu ermitteln.

II. Ursache der dielektrischen Erscheinungen.

FARADAY hatte die Ansicht, die im wesentlichen noch (oder wieder) heute gilt, dass die Moleküle des Zwischenmediums zwischen zwei geladenen Leiterflächen selbst in irgend welcher Weise elektrisch beeinflusst werden und dadurch auch wieder elektrische Wirkungen ausüben. Nach dieser Anschauung werden die Moleküle des Isolators selbst positiv und negativ elektrisch werden müssen, es wird eine polare Trennung der Elektricitäten in ihnen stattfinden. Das Zwischenmedium ist dann dielektrisch polarisirt.

Die Wirkung der elektrischen Ladungen geht dann nach FARADAY von Theilchen zu Theilchen durch das Dielektrikum hindurch. Die elektrostatischen Kräfte sind keine Fernkräfte. Doch lässt sich dieselbe Annahme der dielektrischen Polarisation auch mit der Zulassung von Fernkräften durchführen. In Bezug auf die Entstehung dieser Polarität kann man zweierlei Annahmen machen[1]). Man kann erstens annehmen, dass ein Isolator in sich eine grosse Anzahl kleiner Körperchen enthält, welche leitend seien. Durch die elektrischen Kräfte werden dann in diesen durch Influenz die Elektricitäten geschieden und so die Polarität hervorgebracht. Diese Annahme ist von CLAUSIUS durchgeführt worden.

Man kann zweitens annehmen, dass die Theilchen eines Isolators schon an sich elektrisch polar seien und durch die elektrischen Kräfte alle nach derselben Richtung gerichtet wurden. Dann muss man noch Nebenannahmen machen über die Kräfte, welche der Drehung der Moleküle entgegenwirken. Ferner kann man den Unterschied zwischen isolirenden Körpern und eingebetteten leitenden Molekülen aufgeben und annehmen, dass auch in jedem isolirenden Molekül die Elektricitäten getrennt werden, dielektrische Polarisationen auftreten können, wie es bei magnetisirbaren Körpern von den Magnetismen angenommen wird. Diese Annahme legt v. HELMHOLTZ[2]) seiner Betrachtung zu Grunde.

Diese beiden Theorieen sind ganz entsprechend entwickelt wie die POISSON-sche Theorie des inducirten Magnetismus (s. pag. 20). Nur haben die auftretenden Constanten in ihnen verschiedene Bedeutung. MAXWELL[3]) dagegen betrachtet die dielektrischen Eigenschaften der Isolatoren von einem weiteren

---

1) CLAUSIUS, Mechanische Wärmetheorie, Bd. II, pag. 64 (2. Aufl.). 1879.

2) v. HELMHOLTZ, CRELLE's Journ., Bd. 72, pag. 57. Ges. Abh. I, pag. 545.

3) MAXWELL, Phil. Transactions for 1865, pag. 459.

Gesichtspunkt. Er nimmt an, dass die elektrischen Erscheinungen von einem incompressiblen, elastischen Fluidum herrühren, welches den Raum und alle Zwischenräume der Körper erfülle. In jedem Isolator besitze dieses Fluidum eine andere Elasticität, eine Annahme, die entsprechend der NEUMANN'schen in der Optik ist. Die Ladung eines Körpers besteht darin, dass das in dem Körper vorhandene Fluidum verschoben wird. Aber vermöge der elastischen Kräfte suchen die verschobenen Theilchen des Fluidums wieder in ihre ursprüngliche Lage zurückzukehren. Durch diese Annahme werden sowohl die Kräfte zwischen elektrisirten Körpern erklärt als auch die dielektrischen Eigenschaften abgeleitet. Die Dielektricitätsconstante D steht in naher Beziehung zu dem elektrischen Elasticitätscoëfficienten p eines Mediums. Sie ist nämlich seinem reciproken Werth proportional

$$D = \frac{4\pi}{p}.$$

Alle diese Theorieen der dielektrischen Erscheinungen führen auf denselben Zusammenhang zwischen Ladung und Potential in einem Dielektrikum. Der Grund dieser Uebereinstimmung ist der, dass in jedem Falle die in dem Dielektrikum auftretenden Veränderungen (Polarisationen, elastische Verschiebungen) den wirkenden Kräften proportional gesetzt werden.

Die MAXWELL'sche Theorie führte aber noch zu einer wichtigen Beziehung, welche dann auch von HELMHOLTZ (l. c.) ohne die MAXWELL'schen Annahmen abgeleitet wurde. Bezeichnet nämlich n den optischen Brechungsindex einer Substanz, bezogen auf unendlich lange Wellen (d. h. die Constante der CAUCHY-schen Dispersionsformel) und ist die Substanz nicht stark magnetisirbar, so ist das Quadrat des Brechungsindex gleich der Dielektricitätsconstante, also

$$n = \sqrt{D}.$$

Es kann daher genügen, um zu dem Schlussresultat zu kommen, eine dieser Berechnungen auszuführen, wobei auf die Theorie der magnetischen Induction, wie sie auf pag. 20 f. auseinandergesetzt ist, Rücksicht genommen werden soll und nur die Abweichungen näher erörtert werden sollen.

Es möge also angenommen werden, dass jedes Element des Isolators polarisirt sei. Es seien $+ e d\tau$ und $- e d\tau$ die positiven und negativen Elektricitätsmengen in dem Element $d\tau$, welche durch die Polarisation geschieden seien, welche aber nicht das Element verlassen können. Das Molekül habe die Coordinaten abc, ein angezogener Punkt P die Coordinaten xyz. Wir bezeichnen dann das Produkt aus $+e$ in den Abstand der beiden mit $\pm e$ geladenen Punkte als das auf die Volumeneinheit bezogene dielektrische Moment des Moleküls, S, seine Componenten nach drei Coordinaten mit $\alpha\beta\gamma$. Dann ist das Potential dieses Moleküls auf einen Punkt P mit den Coordinaten xyz (s. pag. 21).

$$\delta Q = -\left(\alpha \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} + \beta \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} + \gamma \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z}\right) d\tau,$$

worin

$$r = \sqrt{(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2}$$

ist.

Das Potential des ganzen Dielektrikums auf einen Punkt P (ausserhalb oder innerhalb des Dielektrikums) ist daher

$$Q = -\int d\tau \left(\alpha \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} + \beta \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} + \gamma \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z}\right).$$

Es seien nun geladene leitende Körper vorhanden, die auf einander und auf das Dielektrikum wirken. Es sei V das gegebene Potential dieser leitenden Körper, berechnet unter der Annahme, dass das Dielektrikum keinen Einfluss habe. Dann üben diese Ladungen erstens eine direkte Kraft auf den Punkt xyz aus, deren Componenten sind $-\frac{\partial V}{\partial x}, -\frac{\partial V}{\partial y}, -\frac{\partial V}{\partial z}$.

Zweitens polarisiren sie das Dielektrikum, so dass dieses selbst das Potential Q an dem Punkt xyz hat, und die Kräfte, die von dem Dielektrikum herrühren, sind am Punkt xyz $-\frac{\partial Q}{\partial x}, -\frac{\partial Q}{\partial y}, =\frac{\partial Q}{\partial z}$.

Wir nehmen nun ganz wie in der Theorie des inducirten Magnetismus an, dass die dielektrischen Momente in einem Element des Dielektrikums den dort wirkenden Kräften proportional sind. Bezeichnen wir also mit $\varkappa$ eine Constante, die **Dielektrisirungszahl**, so ist

$$\alpha = -\varkappa \frac{\partial (V+Q)}{\partial a}, \quad \beta = -\varkappa \frac{\partial (V+Q)}{\partial b}, \quad \gamma = -\varkappa \frac{\partial (V+Q)}{\partial c}.$$

und man hat nach einigen Umformungen folgende Gleichungen:

1) An irgend einem Punkt des Raumes herrscht das Gesammtpotential

$$\varphi = V + Q.$$

2) Es ist

$$Q = \varkappa \int\limits_O \frac{ds}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial N}.$$

Das Integral über die Oberfläche des Dielektrikums ausgedehnt.

3) Es ist $\Delta \varphi = 0$ für alle Punkte des Dielektrikums.

4) Es ist $\alpha = -\varkappa \frac{\partial \varphi}{\partial x}$, $\beta = -\varkappa \frac{\partial \varphi}{\partial y}$, $\gamma = -\varkappa \frac{\partial \varphi}{\partial z}$, für den Punkt xyz die Dielektrikums. Da nun aber die Grenzen des Dielektrikums (wenn wir nur eines als vorhanden annehmen) zugleich die Grenzen der geladenen Leiter sind, so vereinfachen sich diese Gleichungen.

Wir nehmen an, dass das ganze System aus einem Dielektrikum besteht, in welchem beliebige viele leitende Flächen 1, 2 .... eingebettet sind. Dann ist

$$Q = \varkappa \int\limits_{O_1} \frac{ds_1}{r} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial N}\right)_1 + \varkappa \int\limits_{O_2} \frac{ds_2}{r} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial N}\right)_2 + \dots \varkappa \int\limits_{O_m} \frac{ds_m}{r} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial N}\right)_m.$$

Nun lässt sich aber nach einer Folgerung des GREEN'schen Satzes (s. pag. 17) der Werth von φ in irgend einem Punkte des Raumes darstellen durch die Werthe von φ und $\frac{\partial \varphi}{\partial N}$ an der Oberfläche. Es ist nämlich

$$\varphi = \frac{1}{4\pi} \sum_1^m \left[\int ds \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial N} \varphi - \frac{1}{4\pi} \int \frac{ds}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial N} \right].$$

Nun hat $\int ds \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial N} \varphi$ für jede der Oberflächen 1, 2 .. m den Werth 0. Denn es muss φ auf jeder Oberfläche constant sein, etwa $p_1, p_2 \dots p_m$. Dann ist

$$\int\limits_{O_i} ds_i \left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial N}\right)_i \varphi_i = p_i \int\limits_{O_i} ds_i \left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial N}\right)_i = 0.$$

Mithin ist

$$-4\pi\varphi = \int\limits_{O_1} \frac{ds_1}{r}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial N}\right)_1 + \int\limits_{O_2} \frac{ds_2}{r}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial N}\right)_2 + \ldots + \int\limits_{O_m} \frac{ds_m}{r}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial N}\right)_m.$$

Aus der Vergleichung der Ausdrücke für φ und Q ergiebt sich also

$$-4\pi\varphi = \frac{Q}{\varkappa},$$

also

$$Q = -4\pi\varkappa\varphi$$

und daher aus

$$V + Q = \varphi.$$

$$V = (1 + 4\pi\varkappa)\varphi.$$

Die Constante $1 + 4\pi\varkappa$ ist die Dielektricitätsconstante D, und es ergiebt sich

$$V = D\varphi, \quad \varphi = \frac{V}{D}.$$

Für Luft (oder für den leeren Raum) nimmt man $\varkappa = 0$ an, dann ist für sie $D = 1$. Also wenn die Leiter dieselben Ladungen haben, das eine Mal, wenn Luft das Dielektrikum ist, das andere Mal, wenn eine andere Substanz das Dielektrikum ist, so ist das zweite Mal das Potential in jedem Punkte bloss der D^{te} Theil vom ersten Mal.

Befindet sich also in einem Condensator Luft als Zwischenraum, so ist seine Capacität

$$\varkappa = \frac{E}{V},$$

Befindet sich eine andere Substanz im Zwischenraum, so ist

$$\varkappa_1 = \frac{E}{\varphi} = \frac{DE}{V} = D\varkappa.$$

Man sieht daraus, dass die Capacität eines Condensators die Dfache wird, wenn das Dielektrikum mit der Constante D in ihm enthalten ist. Dadurch führt diese Theorie direkt auf die FARADAY'schen Beobachtungen.

Es beruht also die Bestimmung der Dielektricitätsconstanten direkt auf der Bestimmung der Capacität eines Condensators. Indess werden die Beobachtungen, wenn man feste Körper als Dielektrika anwendete, manchen Fehlerquellen ausgesetzt sein, insbesondere der, dass die freie Oberfläche der dielektrischen Platte selbst geladen ist. Desshalb schiebt man am besten die zu bestimmende Platte zwischen die Condensatorplatten so ein, dass sie diese nicht berührt, sondern einen Luftzwischenraum lässt.

Bezeichnet man den ganzen Abstand der Condensatorplatten mit m, die Dicke des Dielektrikums mit n, so ergiebt sich das Verhältniss der Capacitäten, wenn einmal die Platte angewendet wird, das andere Mal nicht[1])

$$\frac{\varkappa_1}{\varkappa} = \frac{mD}{n + (m - n)D},$$

woraus D zu berechnen ist.

III. Bestimmung der Dielektricitätsconstanten fester Körper.

Die allermeisten Versuche über Dielektricitätsconstanten wurden so angestellt, dass die Capacität eines und desselben Condensators nach verschiedenen Methoden gemessen wurde, wenn er Luft oder ein anderes Dielektrikum enthielt. Andere Methoden beruhen auf der Messung der Anziehung von leitenden Körpern in Dielektricis oder auf der Anziehung von Leitern und Dielektrika.

---

[1]) BOLTZMANN, Wien. Ber. 67 (2), pag. 1. 1873.

Die Capacitätsmethoden unterscheiden sich nur durch die Art der Messung der Capacität und durch die Einrichtung der Condensatoren. Bei den ersten Messungen dieser Art berührten noch die Dielektrika die Belegungen. Deswegen sind diese Messungen nicht einwandsfrei. Sie wurden angestellt ausser von FARADAY noch von BELLI[1]), HARRIS[2]) (Elektrometer), MATTEUCI[3]) (Anziehungsmethode), W. SIEMENS[4]) (Wippe mit Galvanometer). SIEMENS erhielt für Gase kein von Luft verschiedenes Resultat, für Stearin erhielt er 0·78, für Schwefel 2·9.

Neuere Versuche, bei denen die festen Dielektrika die Platten nicht berührten, wurden hauptsächlich wegen des Interesses angestellt, ob die oben pag. 70 angeführte MAXWELL'sche Beziehung sich bestätigt. Es sollen bei den einzelnen Beobachtern nur kurz die Methoden charakterisirt werden.

ROSSETTI[5]) bestimmte die Capacität von Condensatoren aus der Zahl der Entladungen zwischen den zwei Kugeln einer Influenzmaschine, die mit den Platten des Condensators verbunden waren. Er erhielt so für

Glas	Wallrath	Ebonit	Schwefel
3·45	2·18	2·08	1·81.

Die Zahlen sind aber recht ungenau.

BOLTZMANN[6]) arbeitete die Capacitätsmethode praktisch und theoretisch sorgfältig aus, indem er alle Fehlerquellen berücksichtigte. Er arbeitete mit dem Quadrantelektrometer und fand für

Hartgummi	Paraffin	Schwefel	Colophonium
3·15	2·32	3·84	2·51.

BOLTZMANN[7]) bestimmte die Dielektricitätsconstanten fester Körper auch durch Messung der anziehenden Kräfte. Eine feste Standkugel wurde elektrisirt und influenzirte eine nahe vor ihr aufgehängte bewegliche Kugel eines Dielektrikums und zog sie dadurch an. Die Drehung dieser Kugel wurde gemessen, dann auch die einer gleich grossen Stanniolkugel unter gleichen Verhältnissen. Es ergab sich daraus die Dielektricitätsconstante. Sind nämlich A und A_1 die unter gleichen Umständen beobachteten Drehungen der dielektrischen und der metallischen Kugel, so ist

$$\frac{A}{A_1} = \frac{D-1}{D-2}.$$

Es erwies sich dabei nothwendig, die Standkugel nicht dauernd zu laden, da die Influenz auf die dielektrischen Kugeln mit der Zeit grösser wird. Vielmehr durften die Ladungen nur etwa bis $\frac{1}{64}$ Sekunden lang dauern. Auf diese Weise erhielt BOLTZMANN für

Schwefel	Hartgummi	Paraffin	Colophonium
3·90	3·48	2·32	2·48.

Aehnliche Versuche machten ROMICH und NOWAK[8]) mit anderen Substanzen und erhielten für

Glas	Flussspath	Quarz	Kalkspath ⊥ Axe	Kalkspath ‖ Axe	Selen	Schwefel mit Graphit
7·5	6·7	4·6	7·7	7·5	10·2	4·0.

Diese Zahlen sind meist wegen zu grosser Ladungsdauer zu gross.

---

[1]) BELLI, Corso element de fisica 3, pag. 239. 1858.

[2]) HARRIS, Phil. Trans. 132, pag. 165. 1842.

[3]) MATTEUCI, Compt. rend. 48, pag. 780. 1859; Ann. chim. phys. (3) 27, pag. 133. 1849.

[4]) SIEMENS, POGG. Ann. 102, pag. 91. 1857.

[5]) ROSSETTI, N. Cimento (2) 10, pag. 171. 1873.

[6]) BOLTZMANN, Wien. Ber. (2) 66, pag. 1. 1872; 67, pag. 17. 1873.

[7]) BOLTZMANN, Wien. Ber. (2) 67, pag. 17. 1873; 68, pag. 81. 1873; 70, pag. 307. 1874. POGG. Ann. 151, pag. 482. 1874.

[8]) ROMICH und NOWAK, Wien. Ber. (2) 70, pag. 380. 1874.

FELICI[1]) bestimmte an der Drehwage direkt die durch ein Dielektrikum hindurch stattfindende Elektrisirung einer Metallplatte, die von einer in messbarer Weise geladenen Metallkugel ausging. Die Dielektrika waren in Würfelform angewendet. Es ergab sich D für

Glas	Wallrath	Schwefel
3·35	2·25	1·78.

GIBSON und BARCLAY[2]) wendeten einen Condensator mit dem zu untersuchenden Dielektrikum an und als Messapparat ein Quadrantelektrometer. Aber sie compensirten den Ausschlag der Elektrometers durch den gegenwirkenden Ausschlag von einem anderen geladenen Condensator, dessen Capacität in messbarer Weise verändert werden konnte. Er bestand nämlich aus zwei Messingröhren, innerhalb deren eine dritte engere Messingröhre conoxial verschoben werden konnte. Durch Veränderung der Lage der inneren Röhre liess sich die Capacität messbar verändern. Sie bestimmten so den Werth von D für

Paraffin zu 1·977.

GORDON[3]) benutzte einen Condensator, der aus 5 Platten bestand, um ebenfalls eine Nullmethode anzuwenden. Drei grosse Platten *a*, *c*, *e* enthielten zwischen sich zwei kleinere Platten *b* und *d*. Die mittelste der grossen Platten *c* war mit der Nadel eines Quadrantelektrometers verbunden. Es wurden nun die äussersten Platten (*a* und *e*) mit dem einen Pol eines Inductionsapparates, die mittelste *c* mit dem anderen Pol derselben verbinden. Dann gingen durch die Zwischenschicht Polarisationen von wechselnder Richtung und zwar von *c* nach *a* und nach *e* hin. Die beiden kleinen Platten *b* und *d* waren mit den beiden Polen eines Quadrantelektrometers verbunden und konnten, wenn der ganze Apparat in Luft war, so gestellt werden, dass das Elektrometer in Ruhe blieb. Wurde dann zwischen *a* und *b* eine dielektrische Platte eingeschoben (ohne *a* und *b* zu berühren), so gab das Elektrometer einen Ausschlag, der durch Verschiebung der Platte *a* wieder compensirt werden konnte. Diese Verschiebung wurde gemessen und gab die Dielektricitätsconstante. So wurde gefunden, (n = Brechungsindex, D Dielektricitätsconstante)

	D	n^2
Ebonit	2·284	
Guttapercha	2·462	
Chattersons Mischung	2·547	
Schwarzer Kautschuk	2·220	
Vulkanisirter Kautschuk	2·497	
Schwefel	2·58	4·47
Schellak	2·74	
Paraffin	1·9936	2·021
Schwefelkohlenstoff	1·81	2·595
Doppelt extra dichtes Flintglas	3·164	3·049
Extra dichtes Flintglas	3·054	2·908
Leichtes Flintglas	3·013	2·534
Hartes Crownglas	3·108	2·283
Gewöhnliches Glas	3·243	2·380

HOPKINSON[4]) stellte seine Versuche zum Theil mit demselben Apparat wie

[1]) FELICI, N. Cimento (2) 5, pag. 5 und 6, 73, 1871.
[2]) GIBSON und BARCLAY, Phil. Trans. (2) 161, pag. 573. 1873.
[3]) GORDON, Phil. Trans. 1879, pars 1, pag. 417.
[4]) HOPKINSON, Phil. Trans. 1878, pag. 17. 1881; (2), pag. 385.

GORDON, zum Theil in derselben Weise wie GIBSON und BARCLAY an. Nach beiden Methoden stimmten seine Resultate überein. Aber sie wichen zum Theil sehr ab von denen von GORDON. Er erhielt folgende Zahlen für D:

Doppelt extra dichtes Flintglas	9·096
Dichtes Flintglas	7·376
Leichtes Flintglas	6·70
Sehr leichtes Flintglas	6·61
Hartes Crownglas	6·96
Tafelglas	8·45
Paraffin	2·29
Steinsalz[1])	14.

SCHILLER[2]) bestimmte die Dielektricitätsconstanten bei ausserordentlich kurzen Ladungen. Er beobachtete nämlich mittelst einer von HELMHOLTZ angegebenen Methode[3]) die Schwingungsdauer der Oscillationen, welche bei der Entladung eines Condensators stattfinden. Da diese Schwingungsdauer vom Selbstpotential der Schliessung und der Capacität des Condensators abhängt (s. o. pag. 49), so konnte er durch Einschieben von dielektrischen Platten das Verhältniss der Capacitäten und danach die Dielektricitätsconstante bestimmen. Dabei war die Ladungsdauer des Condensators im Mittel etwa 0·0006 Sekunden. Er bestimmte auch noch die Dielektricitätsconstanten derselben Stoffe nach derselben Methode von SIEMENS, wobei Ladungsdauern von ungefähr 0·02 Sekunden angewendet wurden. Es ergaben sich folgende Resultate (wobei I die Zahlen nach der ersten Methode, II die nach der SIEMENS'schen Methode sind):

	D I	D II
Hartgummi	2·21	2·76
Reiner Kautschuk (braun)	2·12	2·34
Vulkanisirter Kautschuk (grau)	2·69	2·94
Paraffin (durchsichtig)	1·68	1·92
Paraffin (milchweiss)	1·85	2·47
Halbweisses Glas	3·31	4·12
Weisses Spiegelglas	5·83	6·34.

Man ersieht auch aus diesen Zahlen wieder, dass nie Dielektricitätsconstanten scheinbar grösser werden, wenn die Dauer der Ladung wässt, wegen der allmählich fortschreitenden Ladung des Dielektriums, und dass man daher den wahren Werthen der Dielektricttätsconstanten um so näher kommen wird, je geringer man die Dauer der Ladungen macht.

WINKELMANN[4]) wendete einen Doppelcondensator an, bestehend aus drei Platten, von denen die mittelste mit dem einen Pol eines Inductionsapparates verbunden war, dessen anderer Pol zur Erde abgeleitet, während die beiden andern Platten, die von der mittleren Platte influenzirt waren, je mit einem Ende eines Telephons verbunden waren. Uebte die mittlere Platte gleiche Induction auf beide äussern Platten, so war der Ton im Telephon ein Minimum. Wurde nun zwischen die mittlere und eine der äusseren Platten ein Dielektrikum eingeschoben, so wurde der Ton wieder laut und man musste eine von den beiden

---

1) HOPKINSON, Proc. Roy. Soc. Lond. 43, pag. 156, 1887.
2) SCHILLER, POGG. Ann. 152, pag. 555. 1874.
3) v. HELMHOLTZ, Monatsber. d. Berl. Ak. 1871.
4) WINKELMANN, WIED. Ann. Bd. 38, pag. 161. 1889; Bd. 40, pag. 732. 1890.

äusseren Platten verschieben, um ihn wieder zum Verschwinden zu bringen. Aus dieser Verschiebung wurde die Dielektricitätsconstante berechnet. Es ergab sich für

Spiegelglas I. . . .	6·46	Ebonit	2·72
Spiegelglas II. . .	7·57	Paraffin	2·18
Glas ohne Blei . .	7·11	Schellack	3·10
Glas mit Blei . . .	7·44		

DONLE[1]) hat das Verfahren von WINKELMANN derart modificirt, dass er statt eines Doppelcondensators einen einfachen KOHLRAUSCH'schen Condensator anwendete, dessen eine Platte mit einem Pol eines zur Erde abgeleiteten Inductionsapparates verbunden war, während die zweite Platte durch ein empfindliches Elektrodynamometer (von BELLATI-GILTAY) zur Erde abgeleitet war. Es wurde der Ausschlag des Elektrometers bei verschiedenen Abständen der Platten und Luft als Dielektrikum ermittelt und dann bei bestimmtem Abstand der Platten und Einfügen eines andern Dielektrikums beobachtet. Daraus ergab sich die Dielektricitätsconstante wie bei WINKELMANN. Die gefundenen Zahlen sind für feste Körper.

Spiegelglas . . . . $D = 6·883$
Paraffin . . . . $D = 2·29$
Schellack . . . . $D = 3·672$.

QUINCKE[2]) bestimmte die Dielektricitätsconstanten des Glases durch Entladung von kugelförmigen Glascondensatoren mittelst des Ausschlages eines Galvanometers. Er erhielt sehr schwankende Werthe, nämlich für

Flintglas . . . . 3·6 bis 14·8
Thüringer Glas . . . . 6·84 bis 25·30.

Die Ladungszeit war wohl zu einer Bestimmung der eigentlichen Dielektricitätsconstante zu gross.

KLEMENCIC[3]) bestimmte in derselben Weise die Constante für Glimmer zu 6·64, wobei er zeigte, dass der Glimmer sehr trocken sein muss, um zu isoliren. Ebenso fand BOUTY[4]) für Glimmer die Dielektricitätsconstante etwa gleich 10.

WÜLLNER[5]) berechnete aus seinen Versuchen über die Leitung in dielektrischen Medien (s. u. Abschnitt VII) ebenfalls die Dielektricitätsconstante und erhielt für

Schwefel	3·04	Glas	6·10
Schellack I. . . .	3·73	Ebonit	2·56
Schellack II. . . .	2·95	Paraffin	1·96

Man sieht aus diesen verschiedenen Messungen, dass die Angaben verschiedener Beobachter nicht sonderlich übereinstimmen. Zum Theil liegt das an der Ungleichartigkeit des Materials, zum Theil aber auch daran, dass die Dielektrika sich mit der Zeit elektrisch laden und dann eine ganz andere Constante geben. Direkt ist das von BOLTZMANN (l. c.) bewiesen worden. Die eigentliche Dielektricitätsconstante ist diejenige, welche aus unendlich kurzer Ladung abzuleiten ist. In Folge dessen haben in jüngster Zeit J. J. THOMSON und LECHER versucht, die Dielektricitätsconstanten zu bestimmen, indem sie Ladungsseiten von so geringer Dauer anwendeten, wie sie bei den HERTZ'schen Schwingungen vorkommen.

---

[1]) DONLE, WIED. Ann. 40, pag. 307. 1890.
[2]) QUINCKE, WIED. Ann. 19, pag. 556. 1883.
[3]) KLEMENCIC, Wien. Ber. 96 (2), pag. 807, 1887; s. KAGI, Dissert. Zürich 1882.
[4]) BOUTY, Compt. rend. 110, pag. 846. 1890.
[5]) WÜLLNER, Exp. Physik (4. Aufl.) 4, pag. 333. 1886.

J. J. THOMSON[1]) wendete HERTZ'sche Schwingungen an, deren Dauer etwa $\frac{1}{25 \cdot 10^6}$ Sekunde war und fand mit diesen

bei Glas $D = 2{\cdot}7$.

Dasselbe Glas, mit einem Stimmgabelunterbrecher geladen, also bei einer Ladungsdauer von einigen hunderteln Sekunden, gab $D = 9$ bis 11.

Bei Ebonit und Schwefel war die Aenderung von D nicht bedeutend. Es war D

	HERTZ'sche Schwingungen	Stimmgabel
für Ebonit	1·9	2·1
„ Schwefel	2·4	2·27.

Bei Glas wurde also die Vermuthung, dass D um so kleiner wird, je kleiner die Ladungszeit ist, bestätigt.

Zu dem entgegengesetzten Resultaten kam LECHER[2]), der von einigen Substanzen die Dielektricitätsconstanten maass und zwar einmal mit HERTZ'schen Schwingungen (Ladungszeit 0·00000036 Sekunden), dann mit den Schwingungen eines RUHMKORFF'schen Induktionsapparates (Ladungszeit 0·0005 Sekunden), und endlich mit statischer Ladung (Ladungszeit 0·5 Sekunden).

Es ergab sich

	D		
Ladungszeit in Sekunden	Spiegelglas	Solinglas	Hartgummi
0·5	4·67	4·64	2·64
0·0005	5·34	5·09	2·81
0·0000003	7·31	6·50	3·01

Also ergab sich bei allen Substanzen ein Anwachsen von D mit abnehmender Ladungszeit. Dieses, allen anderen Erfahrungen wiedersprechende Resultat bedarf aber jedenfalls noch der Bestätigung.

Eine Zusammenstellung der verschiedenen Bestimmungen der Dielektricitätsconstanten fester Körper ist in folgender Tabelle enthalten.

Tabelle der Dielektricitätsconstante fester Körper.

1) Gewöhnliches Glas.
- 3·45 ROSSETTI,
- 3·243 GORDON,
- 3·35 FELICI,
- 3·31, 4·12 SCHILLER,
- 7·5 ROMICH und NOWAK,
- 8·45 HOPKINSON,
- 6·8—25·0 QUINCKE,
- 6·10 WÜLLNER,

2) Spiegelglas.
- 5·8, 6·34 SCHILLER,
- 6·46, 7·57 WINKELMANN,
- 6·883 DONLE.

3) Crownglas hart.
- 3·243 GORDON,
- 6·96 HOPKINSON.

4) Flintglas — sehr leicht bis sehr dicht.
- 3·013 bis 3·164 GORDON,
- 6·61 bis 9·096 HOPKINSON,
- 7·11 bis 7·44 WINKELMANN.

5) Wallrath.
- 2·18 ROSSETTI,
- 2·25 FELICI.

6) Ebonit.
- 2·08 ROSSETTI,
- 3·15 bis 3·48 BOLTZMANN,
- 2·284 GORDON,
- 2·21 bis 2·76 SCHILLER,
- 2·72 WINKELMANN,
- 2·56 WÜLLNER.

[1]) J. J. THOMSON, Proc. Roy. Soc. Lond. 46, pag. 292. 1889.

[2]) LECHER, WIED. Ann. 42, pag. 142. 1891; Wien. Ber. 99, pag. 480. 1890.

7) Schwefel.
1·81 Rossetti,
3·84 bis 3·90 Boltzmann,
1·78 Felici,
2·58 Gordon,
3·04 Wüllner.
8) Colophonium.
2·48 bis 2·55 Boltzmann.
9) Schellack.
2·74 Gordon,
3·10 Winkelmann,
3·672 Donle,
2·95—3·73 Wüllner.
10) Paraffin.
2·32 Boltzmann,
1·977 Gibson und Barclay,
1·9936 Gordon,
2·29 Hopkinson,
1·78—2·17 Schiller,
2·18 Winkelmann,
2·29 Donle,
1·96 Wüllner.
11) Vulkanisirter Kautschuk.
2·497 Gordon,
2·69—2·94 Schiller.
12) Roher Kautschuk.
2·220 Gordon,
2·12—2·34 Schiller.
13) Chattertons Mischung.
2·547 Gordon.
14) Guttapercha.
2·462 Gordon.
15) Flussspath.
6·7 Romich und Nowack.
16) Quarz.
4·6 Romich und Nowack.
17) Kalkspath.
7·6 Romich und Nowack.
18) Selen.
10·2 Romich und Nowack.
19) Steinsalz.
18 Hopkinson.
20) Glimmer.
6·64 Klemencic.

Einfluss der Temperatur auf die Dielektricitätsconstante fester Körper.

Nach der Methode von J. J. Thomson mittelst Hertz'scher Schwingungen hat Cassie[1]) die Abhängigkeit von D von der Temperatur t bei einigen festen Körpern untersucht. Es ergab sich zwischen der Temperatur 15° und 60° (bei Glimmer bis 110°) die Zunahme α von D mit steigender Temperatur pro 1° C. folgendermassen:

Glimmer	$\alpha = 0·0003$
Ebonit	$\alpha = 0·0004$
Glas I.	$\alpha = 0·0012$
Glas II.	$\alpha = 0·002$.

IV. Bestimmung der Dielektricitätsconstanten von Krystallen[2]).

Die dielektrische Polarisation in Krystallen ist, wie es die sonstigen Eigenschaften der Krystalle sind, von verschiedener Grösse in verschiedenen Richtungen.

Nachdem schon früher Knoblauch[3]) die verschiedene Einstellung von Krystallen in einem elektrischen Felde untersucht hatte, wobei jedoch die Krystalle nur zum Theil durch dielektrische Polarisation, meistens wohl durch Leitung, wie Metalle, elektrisch wurden, suchte zuerst Root[4]) die dielektrische Polarisation dadurch von der metallischen Influenz zu trennen und ihre Grösse für sich zu bestimmen, dass er die wirkenden elektrischen Kräfte rasch commutirte. Durch besonders construirte Commutatoren gelang es ihm, die einwirkenden Elektricitäten, welche auf zwei Condensatorplatten waren, zwischen denen das Krystall hing, in einer Se-

[1]) Cassie, Proc. Roy. Soc. Lond. 48, pag. 357. 1889.
[2]) Siehe die Zusammenstellung in Liebisch, Physikalische Krystallographie pag. 223 f. 1891.
[3]) Knoblauch, Pogg. Ann. 83, pag. 289. 1851.
[4]) Root, Pogg. Ann., Bd. 158, pag. 31. 1876.

kunde 6090 mal zu wechseln. Die dielektrische Polarisation stellt sich momentan ein, während die Leitung Zeit braucht, um den Krystall zu elektrisiren. Bei so raschem Stromwechsel ist daher nur die Wirkung der dielektrischen Polarisation zu beobachten.

Eine Kalkspathplatte stellte sich bei constanter Ladung der Condensatorplatten so, dass ihre optische Axe den Kraftlinien parallel war, dagegen bei rasch wechselnder Ladung, bei der also nur die dielektrische Polarisation wirkt so, dass die optische Axe senkrecht zu den Kraftlinien stand. Es steht mithin hier, wenn die erste Einstellung durch die Leitung hervorgebracht wird, die Richtung der grössten dielektrischen Polarisation senkrecht auf der Richtung der besten Leitung. Um die Grösse der Polarisation nach verschiedenen Richtungen zu messen, stellte ROOT Schwingungsversuche an und zwar mit Platten, Linsen oder Kugeln aus Turmalin, Topas, Quarz, Arragonit, Kalkspath und Schwefel.

Es zeigte sich, dass immer diejenige Richtung des Krystalls, in welcher die kleinste optische Elasticität herrscht, sich axial stellt, dass also in dieser Richtung die grösste Dielektricitätsconstante besteht. Da nach MAXWELL die Dielektricitätsconstante der elektrischen Elasticität umgekehrt proportional ist (s. oben pag. 70), so fällt also die elektrische mit der optischen Elasticität im Krystall zusammen. Diese Richtung der grössten Dielektricitätsconstante bezeichnet ROOT als die Maximumrichtung. Bezeichnet man die Schwingungsdauer einer Krystallplatte mit T_z, wenn die Maximumrichtung in die Richtung des Aufhängefadens fällt, und mit T_x, wenn sie senkrecht dazu liegt, so ergaben sich folgende Werthe von $\frac{T_z}{T_x}$.

Krystall	$\frac{T_z}{T_x}$	Krystall	$\frac{T_z}{T_x}$
Arragonitscheibe I. .	1·0882	Kalkspathlinse . . .	1·0330
Arragonitscheibe II. .	1·0800	Schwefelkugel I. . .	1·3880
Arragonitlinse . . .	1·0817	Schwefelkugel II. . .	1·1377
Kalkspathscheibe . .	1·0247		

Bestimmt man die optischen Brechungsindices für die Hauptrichtungen der Krystalle und vergleicht man das Verhältniss ihrer Quadrate mit dem Verhältniss der entsprechenden Dielektricitätsconstanten, welches aus den Werthen $\frac{T_z}{T_x}$ zu entnehmen ist, so findet man keine Uebereinstimmung. Das MAXWELL'sche Gesetz ist also hier quantitativ nicht bestätigt, wohl aber qualitativ.

Weitere Versuche hat BOLTZMANN[1]) angestellt nach der Methode der Anziehung, die oben (pag. 73) angeführt wurde. Er benutzte Kugeln aus der rhombischen Modifikation des Schwefels. Es kam bei diesen auch bei längerer Einwirkung der elektrischen Kraft eine Leitung nicht zum Vorschein, so dass der Schwefel nur dielektrisch polarisirt wurde. Die Dielektricitätsconstante war am grössten in der Richtung der Halbirungslinie des spitzen Winkels zwischen den optischen Axen. In derselben Richtung ist der optische Brechungsindex am grössten. Für die grösste, mittlere und kleinste optische Axe (a, b, c) ergaben sich die Dielektricitätsconstanten

$$D_a = 4{\cdot}773, \quad D_b = 3{\cdot}970, \quad D_c = 3{\cdot}811.$$

Die Quadrate der Brechungsindices für diese Richtungen ergaben

$$n_a^2 = 4{\cdot}596, \quad n_b^2 = 3{\cdot}886, \quad n_c^2 = 3{\cdot}591.$$

---

[1]) BOLTZMANN, Wien. Ber. 68 (2), pag. 81. 1870; 70 (2), pag. 307. 1874; POGG. Ann. 153, pag. 525. 1874.

In derselben Weise haben ROMICH und NOWAK[1]) Kugeln von Flussspath, Kalkspath und Quarz untersucht. Diese Substanzen zeigten zum Theil ausgesprochene Leitung. Die Dielektricitätsconstanten konnten also nur aus alternirenden Ladungen bestimmt werden und ergaben Werthe, die grösser sind, als aus dem Brechungsindex folgen würde, nämlich

Flussspath 1 . . . . $D = 6·7$
„ 2 . . . . $D = 7·2$
„ 3 . . . . $D = 6·7$
Kalkspath senkrecht zur optischen Axe . . . $D = 7·7$
Kalkspath parallel zur optischen Axe . . . . $D = 7·5$
Quarz . . . . $D = 4·6$.

BRAUN[2]) hat durch Ladungs- und Entladungsbeobachtungen die Dielektricitätsconstante des Steinsalzes nach verschiedenen Richtungen bestimmt und kleine Abweichungen gefunden. von welchen er jedoch glaubt, dass sie auf Unvollkommenheiten des Materials beruhen. Steinsalz ist danach dielektrisch isotrop.

J. CURIE[3]) hat nach einer eigenen Methode eine grösse Reihe von Krystallen auf ihre Dielektricitätsconstante und zugleich auf ihre Leitung untersucht. Er compensirte nämlich den Ausschlag eines Elektrometers, welcher durch die Ladung eines Condensators, mit dem betreffendem Krystall als Dielektrikum, hervorgebracht wurde, durch die piezoelektrische Elektricitätsentwickelung eines messbar gedehnten oder gepressten Quarzkrystalls. Es ergab sich, dass bei Flussspath und Kalkspath (was schon ROMICH und NOWAK gefunden hatten) aber auch bei Quarz (entgegen den Versuchen von ROMIGH und NOWAK), ferner bei Topas, Steinsalz, Alaun die Leitung sehr gering ist, so dass sich die Dielektricitätsconstanten bei dauernder oder rasch alternirender Ladung nahezu gleich ergeben. Dagegen ist die Leitung erheblich bei Turmalin, Beryll, Glimmer. Im folgenden sind CURIE's Resultate mit denen der früheren Beobachter und mit dem Quadrat des Brechungsindex zusammengestellt.

Tabelle der Dielektricitätsconstante von Krystallen.

a) Isotrope Krystalle.

1) Flussspath . . . . $D = 6·80$ CURIE,
$D = 6·7—7·2$ ROMICH und NOWAK,
$n^2 = 2·07$.
2) Steinsalz . . . . $D = 5·85$ CURIE,
$n^2 = 2·38$.
3) Alaun . . . . . $D = 6·4$ CURIE,
$n^2 = 2·2$.

b) Einaxige Krystalle.

Der Index c bedeutet die Richtung der optischen Axe, a eine Richtung senkrecht zu ihr.

1) Beryll . . . . $D_c = 6·24$ $n_c^2 = 2·48$ } CURIE.
$D_a = 7·58$ $n_a^2 = 2·50$ }

Die Zahlen für D sind wohl zu gross, da die Ladung eine Sekunde dauerte und die Leitung beträchtlich ist.

---

1) ROMICH u. NOWAK, Wien. Ber. 70 (2), pag. 380. 1874.
2) BRAUN, WIED. Ann. 31, pag. 855. 1887.
3) J. CURIE, Ann. chim. et phys. (6) 17, pag. 385. 18, pag. 203. 1889.

2) Kalkspath	$D_c = 8{\cdot}02$	CURIE	$n_c^2 = 2{\cdot}26$
	$7{\cdot}5$	ROMICH und NOWAK	
	$D_a = 8{\cdot}48$	CURIE	$n_a^2 = 2{\cdot}75$
	$7{\cdot}7$	ROMICH und NOWAK	
3) Turmalin	$D_c = 6{\cdot}05$	CURIE	$n_c^2 = 2{\cdot}63$
	$D_a = 7{\cdot}10$	„	$n_a^2 = 2{\cdot}70$
4) Quarz	$D_c = 4{\cdot}54$	CURIE	$n_c^2 = 2{\cdot}41$
	$4{\cdot}6$	ROMICH und NOWAK	
	$D_a = 4{\cdot}49$	CURIE	$n_a^2 = 2{\cdot}38$
	$= 4{\cdot}6$	ROMICH und NOWAK	

c) Zweiaxige Krystalle.

1) Schwefel	$D_a = 4{\cdot}773$	BOLTZMANN	$n_a^2 = 4{\cdot}596$
	$D_b = 3{\cdot}970$	„	$n_b^2 = 3{\cdot}886$
	$D_c = 3{\cdot}811$	„	$n_c^2 = 3{\cdot}591$
2) Topas	$D_a = 6{\cdot}56$	CURIE	$n_a^2 = 2{\cdot}61$
3) Gyps	$D_a = 6{\cdot}33$	„	$n_a^2 = 2{\cdot}32$
4) Glimmer	$D_a = 4{\cdot}6$	(s. KLEMENCIC, o. pag. 76).	

V. Bestimmung der Dielektricitätsconstanten von Flüssigkeiten.

Von den in No. III und IV erwähnten Beobachtern haben einige auch Flüssigkeiten untersucht, indem sie diese in Glaströge brachten, welche zwischen die Condensatorplatten eingeschoben wurden. Nach Abzug der dielektrischen Wirkung der Glasplatten blieb die der Flüssigkeit übrig.

So fand GORDON für Schwefelkohlenstoff $D = 1{\cdot}81$.

HOPKINSON fand nach der Methode der Compensation mit variabler Capacität folgende Zahlen, die mit den Quadraten der betreffenden Brechungsindices zusammengestellt sind:

	D	n^2
Reinstes Petroleum	1·92	1·922
Reines Petroleum	2·07	2·075
Gewöhnliches Petroleum	2·10	2·078
Schmieröl	2·13	2·086
Terpentin	2·23	2·128
Ricinusöl	4·78	2·153
Spermacetiöl	3·02	2·135
Olivenöl	3·16	2·131
Klauenöl	3·07	2·125

Bei den vier letzten fetten Oelen trifft also die MAXWELL'sche Beziehung nicht zu.

Später untersuchte HOPKINSON[1]) noch nach der früher benützten Methode einige weitere Flüssigkeiten und fand

Colzaöl	$D = 3{\cdot}07$—$3{\cdot}14$
Olivenöl	$D = 3{\cdot}15$
Arachidöl	$D = 3{\cdot}17$
Sesamöl	$D = 3{\cdot}17$
Ricinusöl	$D = 4{\cdot}78$
Aether	$D = 4{\cdot}75$—$4{\cdot}95$
Schwefelkohlenstoff	$D = 2{\cdot}67$
Amylen	$D = 2{\cdot}05$
Benzol	$D = 2{\cdot}38$
Toluol	$D = 2{\cdot}42$
Xylol	$D = 2{\cdot}39$
Cymol	$D = 2{\cdot}25$

1) Proc. Roy Soc. 43, pag. 156. 1887.

Winkelmann fand nach der oben angegebenen Methode für

Benzol	$D = 2{\cdot}43$	Terpentinöl . . .	$D = 2{\cdot}22$
Petroleum . . .	$D = 2{\cdot}14$	Aethylalkohol . .	$D = 27{\cdot}4$

Donle in entsprechender Weise:

Schwefeläther . . . . $D = 4{\cdot}373$
Benzol aus Petroleum . . . . $D = 1{\cdot}948$
Alkohol . . . . $D = 24{\cdot}29$.

Wüllner fand bei seinen, in No. VII anzuführenden Messungen

Schwefelkohlenstoff . . . . $D = 1{\cdot}997$
Petroleum . . . . $D = 2{\cdot}160$
Terpentinöl . . . . $D = 2{\cdot}260$.

Lecher fand für Petroleum bei einer Ladungszeit von 0·00000003 Sekunde $D = 2{\cdot}42$, bei einer Ladungszeit von 0·0005 Sekunde $D = 2{\cdot}53$.

Messungen anderer Art wurden von Silow[1]) ausgeführt.

Er füllte ein Quadrantelektrometer einfachster Art mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und bestimmte die Ablenkung der Nadel durch eine Ladung von bestimmtem Potential V. Alsdann bestimmte er die Ablenkung bei demselben Potential, wenn das Elektrometer Luft enthielt. Aus beiden Drehungen der Nadel ergiebt sich die Dielektricitätsconstante der Flüssigkeit. Sie ist nämlich gleich dem Verhältniss dieser Drehungen. Dabei bestand das Elektrometer aus einem cylindrischen Glasgefäss, auf dessen Boden vier Stanniolstreifen kreuzweis befestigt waren. Von diesen waren zwei mit der Erde, zwei mit einer Batterie verbunden. Die Nadel war aus Platin und trug an ihren Enden zwei halbcylindrische Platinbleche. Ausserdem stellte Silow auch noch Versuche an in derselben Art wie Siemens (s. o. pag. 73), wobei der Condensator in der Flüssigkeit stand. So erhielt er im Mittel für

Terpentinöl	$D = 2{\cdot}187$	$n^2 = 2{\cdot}132$
Benzol	$D = 2{\cdot}198$	$n^2 = 2{\cdot}196$
Petroleum	$D = 2{\cdot}054$	$n^2 = 2{\cdot}047$.

Für eine grosse Reihe von Flüssigkeiten hat Quincke[2]) die Dielektricitätsconstanten untersucht und zwar nach verschiedenen Methoden. Die eine Methode war die gewöhnliche der Capacitätsmessung, wobei die Entladung eines Condensators durch ein Galvanometer gemessen wurde. Die so gemessenen Dielektricitätsconstanten seien wie bisher mit D bezeichnet. Ausserdem bestimmte er direkt die Kraft, mit welcher eine bewegliche Condensatorplatte von einer festen angezogen wurde, indem er die bewegliche Condensatorplatte an einem Wagbalken aufhing und die Gewichte bestimmte, welche, bei einem gemessenen Potential der Platte, gerade den Zugkräften das Gleichgewicht hielten. Ist P die Potentialdifferenz der Platten, a ihr Abstand, so ist der Zug, den die feste Platte auf die bewegliche ausübt nach Maxwell[3])

$$p = \frac{D}{8\pi}\frac{P^2}{a^2}.$$

So konnte er D bestimmen. Die so gefundenen Werthe von D sollen mit D_p bezeichnet werden.

Endlich maass Quincke auch den Querdruck, welcher in einer dielektrischen Substanz senkrecht zu den Kraftlinien stattfindet, indem er eine Luftblase zwischen die Condensatorplatten brachte. Diese contrahirte sich bei der Ladung des

[1]) Silow, Pogg. Ann. 156, pag. 389. 1885.
[2]) Quincke, Wied. Ann. 19, pag. 705. 1883; 28, pag. 530. 1886.
[3]) Maxwell, Treatise I, § 111.

Condensators und die Grösse dieser Contraction wurde durch ein Manometer gemessen. Die so bestimmten Dielektricitätsconstanten sollen mit D_s bezeichnet worden. Diese Messungen führte der Autor sowohl bei geringen Potentialdifferenzen als bei grossen aus, wobei sich ergab, dass die Dielektricitätsconstanten bei grossen Potentialdifferenzen etwas kleiner werden.

Die Zahlen D, D_p, D_s ergaben sich, wenn nothwendige Correctionen angebracht wurden[1]), bei allen Flüssigkeiten ausser bei Rapsöl ziemlich gleich. In folgender Tabelle sind die Zahlen D, D_p, D_s, von QUINCKE für geringe Potentialdifferenzen zusammengestellt.

Flüssigkeit	Spec. Gew. bei ca. 15°	Brechungsexponent für die D-Linie, n_D bei ca. 10°.	D	D_p	D_s	Mittel
Aether	1·7205	1·3605	4·476	4·851	4·672	4·666
Aether (möglichst wasserfrei)	„	1·3594	4·417	4·623	4·660	4·567
5 Vol. Aether + 1 CS_2 .	0·8134	1·4044	3·752	4·136	4·392	4·093
1 „ „ + 1 „ .	0·9966	1·4955	3·144	3·539	3·392	3·358
1 „ „ + 3 „ .	1·1360	1·5677	3·053	3·132	3·061	3·082
S in CS_2 gelöst	1·3623	1·6797	2·637	2·870	2·895	2·800
CS_2 I.	1·2760	1·6386	2·804	2·669	2·743	2·739
CS_2 II.	1·2796	1·6342	2·427	2·665	2·752	2·628
1 CS_2 + 1 Terpentinöl . .	1·0620	1·5442	2·415	2·453	2·540	2·469
Benzol (aus Steinkohlentheer)	0·8825	1·5035	2·361	2·389	2·370	2·373
Benzol (aus Benzoësäure) .	0·8822	1·5050	2·543	2·325	2·375	2·414
Leichtes Benzol	0·7994	1·4535	2·139	2·155	2·172	2·155
Rapsöl	0·9159	1·4743	3·122	2·375	3·296	2·931
Terpentinöl	0·8645	1·4695	2·381	2·259	2·356	2·332
Steinöl	0·8028	1 4483	2·036	2·138	2·149	2·108

Dieselben Substanzen wurden auch im Laboratorium von QUINKE von G. WEBER[2]) nach der Methode von SIEMENS untersucht, wobei 8·33 Entladungen in 1 Sekunde stattfanden.

	D		D
Aether	3·960	Benzol	2·207
CS_2 + S	2·494	Rapsöl	2·571
CS_2 I (unrein) . . .	2·744	Terpentinöl	2·282
CS_2 II (rein)	2·149	Steinöl	2·033

TOMASZEWSKI[3]) hat nach der Methode von SILOW eine Reihe von Flüssigkeiten untersucht, wobei er das Elektrometer, das mit der Flüssigkeit gefüllt wurde, dem EDELMANN'schen (s. pag. 65) nachbildete. Die angewendeten Flüssigkeiten waren vollständig rein. Ihre Brechungsindices für unendlich lange Wellen wurden bestimmt. Es ergab sich

I. Isomere Verbindungen $C_{10}H_{16}$.

	D	n^2
1) Terpentinöl aus *Pinus silvestris* linksdrehend	2·271	2·157
2) „ „ *Pinus maritima* „	2·258	2·110
3) „ „ *Pinus australis* rechtsdrehend	2·264	2·145
4) Citronenöl	2·247	2·162.

[1]) QUINCKE, WIED. Ann. 32, pag. 529. 1887.
[2]) QUINCKE, WIED. Ann. Bd. 19 l. c.
[3]) TOMASZEWSKI, WIED. Ann. 33, pag. 33. 1888.



II. Homologe Verbindungen

	D	n^2
1) Benzol (Thiophenfrei)	2·218	2·170
2) Toluol	2·303	2·165
3) Paraxylol	2·383	
4) Cumol	2·442	2·196.

Die Zahlen weichen so wenig von einander ab, dass Gesetzmässigkeiten in Bezug auf den Einfluss der chemischen Constitution auf den Werth von D daraus nicht zu entnehmen sind.

Cohn und Arons[1]) bestimmten nach einer Methode, die weiter unten (No. VII.) angegeben werden wird, die Dielektricitätsconstante einiger reinen Substanzen und einiger Mischungen. Es ergab sich für

Xylol . . . . $D = 2·369$
Ricinusöl . . . . $D = 4·82$.

Nach einer der Silow'schen ähnlichen Methode, bei der sie zwei Quadrat-elektrometer anwendeten, das eine mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, das andere mit Luft gefüllt, und bei der sie, um galvanische Polarisation zu vermeiden, mit Wechselströmen arbeiteten, erhielten[2]) sie für

Petroleum . . .	$D = 2·04$	Aethylalkohol . .	$D = 26·5$
Xylol	$D = 2·375$	Destillirtes Wasser	$D = 76$
Amylalkohol . .	$D = 15$		

Hier waren zum ersten Male Flüssigkeiten untersucht worden, welche schon zu denjenigen Leitern gehören, deren Leitungsfähigkeit zwar noch klein, aber sicher messbar ist. Die grossen Zahlen für die Dielektricitätsconstanten dieser Flüssigkeit waren ganz unerwartet. Eine Beziehung zu den Brechungsexponenten ist bei ihnen auch nicht annähernd vorhanden. Cohn[3]) hat später dieses Resultat auch nach seiner früheren Methoden durch Beobachtung des zeitlichen Verlaufs der Entladung zu verificiren gesucht und fand für

Wasser . . . . . . $D = 80$.

Für Alkohol erhielten auch Winkelmann und Donle ähnlich grosse Zahlen (s. o.).

Nach der zuletzt angeführten Methode von Cohn und Arons (nämlich der mit zwei Elektrometern und Wechselströmen) hat Tereschin[4]) eine Reihe von Flüssigkeiten untersucht und fand für

Methylalkohol . .	$D = 32·7$	Methylbenzoat . .	$D = 7·2$
Propylalkohol . .	$D = 22·8$	Aethylbenzoat . .	$D = 6·5$
Amylalkohol . .	$D = 15·9$	Isobutylbenzoat .	$D = 6·0$
Methylformiat . .	$D = 9·9$	Amylbenzoat . .	$D = 5.2$
Aethylformiat . .	$D = 9·1$	Aethylpropyonat .	$D = 6·0$
Isobutylformiat .	$D = 8·4$	Aethylbutirat . .	$D = 5·3$
Amylformiat . .	$D = 7·7$	Aethylvalerat . .	$D = 4·9$
Methylacetat . .	$D = 7·7$	Anilin	$D = 7·5$
Aethylacetat . .	$D = 6·5$	Chlorkohlenstoff .	$D = 2·2$
Propylacetat . .	$D = 6·3$	Xylol	$D = 2·35$
Isobutylacetat . .	$D = 5·8$	Wasser	$D = 83·7$
Amylacetat . . .	$D = 5·2$		

---

[1]) Cohn und Arons, Wied. Ann. 28, pag. 454. 1886. 33, pag. 31. 1888.

[2]) Cohn und Arons, Wied. Ann. 33, pag. 24. 1888, s. Gouy, Compt. rend. Bd. 106, pag. 540 und 930. 1888.

[3]) Cohn, Wied. Ann. 38, pag. 42. 1889.

[4]) Tereschin, Wied. Ann. Bd. 36, pag. 792. 1889.



Aus diesen Zahlen folgt 1) dass die Dielektricitätsconstanten in jeder homologen Reihe (von Fettkörpern) mit wachsendem Molekulargewicht abnehmen, während sie bei aromatischen Körpern nach TOMASZEWSKI (s. o.) zunehmen. 2) Die Dielektricitätsconstanten metamerer Verbindungen sind verschieden.

PALAZ[1]) wendete die Methode von DE SAUTY (s. o.) und GLAZEBROOK zur Capacitätsvergleichung an, wobei er jedoch zur Ladung Wechselströme nahm und in die Brücke statt eines Galvanometers ein Telephon einschaltete. Er verglich so Flüssigkeitscondensatoren mit einem Luftcondensator, wobei er auch die Abhängigkeit der Dielektricitätsconstante von der Temperatur bestimmte. So ergab sich für

Benzol	$D = 2{\cdot}336 + 0{\cdot}0031\ (17{\cdot}3° - t)$
Toluol	$D = 2{\cdot}365 + 0{\cdot}0037\ (17{\cdot}2° - t)$
Rüböl	$D = 3{\cdot}027$
Ricinusöl	$D = 4{\cdot}610$.

Der Magnetismus bringt keine Veränderung von D hervor[2]).

NEGREANO[3]) untersuchte nach der Methode von GORDON (s. pag. 74) eine Reihe organischer Flüssigkeiten, um Beziehungen zwischen den Dielektricitätsconstanten (resp. ihren Wurzeln) und der Dichte zu finden, wie sie in Bezug auf den Brechungsindex vielfach bestehen. Seine Resultate sind folgende:

Benzol (mit Thiophen)	$D = 2{\cdot}310$	
Benzol (ohne Thiophen)	$D = 2{\cdot}2921$	
Toluol	$D = 2{\cdot}242$	bei 27°
	$= 2{\cdot}3013$	bei 14°
Xylol (Gemisch)	$D = 2{\cdot}2679$	
Metaxylol	$D = 2{\cdot}3781$	
Pseudocumol	$D = 2{\cdot}4310$	
Cymol (Cymène)	$D = 2{\cdot}4706$	
Terpentinöl	$D = 2{\cdot}2618$	

SALVIONI[4]) verglich ebenfalls die Capacität von Condensatoren nach der Methode von GLAZEBROOK und fand

Colzaöl	$D = 2{\cdot}85$	Sesamöl	$D = 3{\cdot}02$
Leinöl	$D = 3{\cdot}35$	Mandelöl . . .	$D = 3{\cdot}01$
Baumwollöl . . .	$D = 3{\cdot}10$	Ricinusöl . . .	$D = 4{\cdot}62$
Olivenöl	$D = 2{\cdot}99$	Arachisöl . . .	$D = 3{\cdot}03$

[1]) PALAZ, Experimental-Untersuchungen über die specifische Inductionscapacität einiger Dielektrika. Inaug.-Diss. Zürich 1886. Beibl. 11, pag. 259. 1887.

[2]) Untersucht sind ausserdem Petroleum und Schwefelkohlenstoff. (Die Originalarbeit war dem Verf. nicht zugänglich; in den Beiblättern sind die Zahlen für die letzteren Substanzen nicht angegeben.)

[3]) NEGREANO, Compt. rend. 104, pag. 423. 1887.

[4]) SALVIONI, Rend. della R. Acc. dei Lincei 4 (3), pag. 136. 1888; Beibl. 12, pag. 483. 1888.

Tabelle der Dielektricitätsconstanten flüssiger Körper.

I. Oele.

Flüssigkeit	D	n^2	Beobachter
1) Ricinusöl	4·78	2·153	Hopkinson
	4·610		Palaz
	4·82		Cohn u Arons
	4·62		Salaioni
2) Spermacetiöl	3·02	2·135	Hopkinson
3) Olivenöl	3·16	2·131	Hopkinson
	2·99		Salvioni
4) Klauenöl	3·07	2·125	Hopkinson
5) Rapsöl	2·931		Quincke
	2·571		G. Weber
6) Steinöl	2·108		Quincke
	2·033		G. Weber
7) Mandelöl	3·01		Salvioni
8) Citronenöl	2·247	2·162	Tomaszewski
9) Schmieröl	2·13	2·086	Hopkinson
10) Sesamöl	3·17		Hopkinson
	3·02		Salvioni
11) Rüböl	3·027		Palaz
	2·85		Salvioni
12) Leinöl	3·35		Salvioni
13) Baumwollöl	3·10		Salvioni

II. Aromatische Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Flüssigkeit	D	n^2	Beobachter
1) Benzol	2·198	2·196	Silow
	2·314		Quincke
	2·207		G. Weber
	2·218	2·170	Tomaszewski
	2·43		Winkelmann
	1·948		Donle
	2·38		Hopkinson
	2·336		Palaz
	2·2921		Negreano
2) Toluol	2·303	2·165	Tomaszewski
	2·42		Hopkinson
	2·365		Palaz
	2·242		Negreano
3) Xylol	2·369		Cohn u. Arons
	2·39		Hopkinson
	2·375		Cohn u. Arons
	2·35		Tereschin
	2·2679		Negreano
4) Paraxylol	2·383		Tomaszewski
5) Metaxylol	2·3781		Negreano
6) Cumol	2·442	2·196	Tomaszewski
	2·25		Hopkinson
7) Pseudocumol	2·4310		Negreano
8) Cymol	2·4706		Negreano

III. Alkohole.

Flüssigkeit	D	Beobachter
1) Methylalkohol	32·7	Tereschin
2) Aethylalkohol	26·5	Cohn u. Arons
	27·4	Winkelmann
	24·29	Donle
3) Propylalkohol	22·8	Tereschin
4) Amylalkohol	15	Cohn u. Arons
	15·9	Tereschin

IV. Aether und Ester.

Flüssigkeit	D	Beobachter
1) Aether	4·75—4·95	Hopkinson
	4·373	Donle
	4·567	Quincke
	3·960	G. Weber
2) Methylformiat	9·9	Tereschin
3) Aethylformiat	9·1	"
4) Isobutylformiat	8·4	"
5) Amylformiat	7·7	"
6) Methylacetat	7·7	"
7) Aethylacetat	6·5	"
8) Propylacetat	6·3	"
9) Isobutylacetat	5·8	"
10) Amylacetat	5·2	"
11) Methylbenzoat	7·2	"
12) Aethylbenzoat	6·5	"
13) Isobutylbenzoat	6·0	"
14) Amylbenzoat	5·2	"
15) Aethylpropionat	6·0	"
16) Aethylbutirat	5·3	"
17) Aethylvalerat	4·9	"

V. Andere Flüssigkeiten.

Flüssigkeit	D	n^2	Beobachter
1) Petroleum	1·92	1·922	Hopkinson
	2·02	2·075	"
	2·10	2·078	"
	2·14		Winkelmann
	2·054	2·047	Silow
	2·04		Cohn u. Arons
	2·110		Wüllner
	2·35		Lecher
2) Terpentinöl	2·23	2·128	Hopkinson
	2·22		Winkelmann
	2·187	2·132	Silow
	2·332		Quincke
	2·282		G. Weber
	2·258—2·271	2·157	Tomaszewski
	2·2618		Negreano
	2·260		Wüllner

Flüssigkeit	D	n^2	Beobachter
3) Schwefelkohlenstoff. .	2·67		Hopkinson
	2·739		Quincke
	2·628		„
	2·149		G. Weber
	1·81		Gordon
	1·997		Wüllner
4) Amylen	2·05		Hopkinson
5) Anilin	7·5		Tereschin
6) Chlorkohlenstoff . .	2·2		Tereschin
7) Destillirtes Wasser . .	76		Cohn u. Arons
	83·7		Tereschin

Die Abhängigkeit der Dielekricitätsconstante von Flüssigkeiten von der Temperatur.

Der Einfluss der Temperatur auf die Dielektricitätsconstante der Flüssigkeiten wurde bisher nur von zwei Beobachtern zum Gegenstand der Untersuchung gemacht.

Palaz[1]) fand bei Benzol und Toluol eine Zunahme von D mit steigender Temperatur und zwar war diese Zunahme α pro 1° C. bei

Benzol . . . . $\alpha = 0{\cdot}0031$
Toluol . . . . $\alpha = 0{\cdot}0037$.

Cassie[2]) untersuchte diesen Einfluss nach der Methode von Cohn und Aron (mit zwei Elektrometern) und bestimmte zugleich auch die Aenderung β der Brechungsexponenten der betreffenden Flüssigkeit für die A-Linie, ebenfalls für 1° C. Die beiden Grössen, α und β, zeigten weder in der Grössenordnung noch im Gang Uebereinstimmung. So fand Cassie

Flüssigkeit	$10^4\,\alpha$	$10^5\,\beta$
Terpentin	10	35
Schwefelkohlenstoff . . .	40	—
Glycerin	57	18
Benzolin	10	37
Benzin	13	40
Olivenöl	24	
Paraffinöl	23	

VI. Bestimmung der Dielektricitätsconstanten von Gasen.

Faraday und nach ihm andere hatten vergeblich gesucht, irgend welche Verschiedenheiten in Bezug auf das dielektrische Verhalten zwischen Luft und andern Gasen zu finden (s. o. pag. 69). Dies gelang erst Boltzmann[3]) durch eine sehr verfeinerte Messmethode. Er construirte einen Condensator, von dem die untere Platte auf Schellackfüssen auf einer andern Platte ruhte, die selbst wieder auf einer andern stand, während die obere an Schellackstäbchen an einer von zwei darüber stehenden Platten befestigt war. Der ganze Condensator stand in einem Messingblechgehäuse. Die oberen und unteren Platten über und unter den Condensatorplatten dienten zum Schutz gegen Wärmeänderungen, durch welche

[1]) Palaz, Beibl. 11, pag. 259. 1859.
[2]) Cassie, Proc. Roy. Soc. Lond. 48, pag. 357. 1859.
[3]) Boltzmann, Wien. Ber. 69, pag. 795, 1874; Pogg. Ann. 155, pag. 407, 1873.

die Condensatorplatten hätten verbogen werden können. Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt: Zuerst wurde die Condensatorplatte zur Erde abgeleitet und die Collectorplatte in Luft (Dielektricitätsconstante D_1) mit einem Pol einer Kette von 300 Daniells verbunden. Sie hat dann das Potential V. Dann wird ein anderes Gas eingeführt mit der Dielektricitäts-Constante D_2. Dann ist das Potential auf der Collektorplatte $V\frac{D_1}{D_2}$. Verbindet man die Collektorplatte nun wieder mit der Batterie und die Condensatorplatte mit einem Elektrometer, so muss zur ersten Elektricität zuströmen, von der zweiten durch das Elektrometer abströmen und zwar so viel, dass das Potential von $V\frac{D_1}{D_2}$ auf V wächst, so dass also der Ausschlag α des Elektrometers proportinal ist:

$$V\left(1-\frac{D_1}{D_2}\right).$$

Untersucht man noch, wie gross der Ausschlag α_1 des Elektrometers ist, der einem bestimmten Potential entspricht, so hat man dadurch auch $\frac{D_1}{D_2}$.

Es ergaben sich die Dielektrititätsconstanten eines jeden Gases wachsend mit wachsendem Druck und zwar ihm proportinal. Setzt man daher die Dielektricitätsconstante für das Vacuum gleich 1, so sind für die folgenden Gase bei normalem Druck und normaler Temperatur folgendes die Werthe von D, denen zugleich die Grösse $\sqrt{D}$ und die Brechungsindices beigesetzt sind, um die Vergleichung mit MAXWELL's Gesetz zu ermöglichen.

	D	$\sqrt{D}$	n
Luft	1·000590	1·000295	1·000294
Kohlensäure	1·000946	1·000473	1·000449
Wasserstoff	1·000264	1·000132	1·000138
Kohlenoxyd	1·000690	1·000345	1·000346
Stickoxydul	1·000994	1·000497	1·000503
Oelbildendes Gas	1·001312	1·000656	1·000678
Sumpfgas	1·000944	1·000472	1·000443

Das MAXWELL'sche Gesetz zeigt sich also hierbei ausgezeichnet bestätigt.

Weitere Versuche darüber sind von AYRTON und PERRY[1]) angestellt. Sie benutzten zwei Condensatoren, von denen der eine ständig mit Luft gefüllt war, während der andere mit Luft oder andern Gasen gefüllt werden konnte. Es sei C die Capacität des ersten Condensators, C_1 die des zweiten. Eine Kette von 87 Daniells lud mit dem einen Pol den Condensator I zum Potential V, den Condensator II zum Potential $-V$. Es waren dann auf der Collektorplatte die Elektricitätsmengen VC und $-VC_1$ enthalten. Dann wurden die Collektorplatten durch ein Quadratelektrometer unter sich verbunden. Der Ausschlag des Elektrometers war dann proportional

$$V(C-C_1).$$

Ebenso wurde der Ausschlag des Elektrometers gemessen, wenn beide Collektorplatten gleichnamiges Potential v hatten und mit dem Elektrometer verbunden wurden. Der Ausschlag war proportional

$$v(C+C_1).$$

[1]) AYRTON und PERRY, Asiatic Soc. of Japan Apr. 18. 1877, s. GORDON, Elektricity I, pag. 130. 1879.

Das Verhältniss $\frac{v}{V}$ wurde besonders bestimmt, und die Constante des Elektrometers gemessen. Daraus ergab sich dann $\frac{C}{C_1}$. So konnten die Capacitäten der Condensatoren verglichen werden, wenn in dem einen statt der Luft andere Gase vorhanden waren. Es ergaben sich folgende Dielektricitätsconstanten D, bezogen auf den leeren Raum = 1.

	D	$\sqrt{D}$
Luft	1·0015	1·00075
Wasserstoff	1·0013	1·00065
Kohlensäure	1·0023	1·00115
Schweflige Säure	1·0052	1·00260
Kohlenoxyd	1·0019	1·00090

Die Zahlen sind also viel grösser, als die von BOLTZMANN, aber auch wohl um ebenso viel unrichtiger und stimmen nicht mit MAXWELL's Gesetz überein. Eine dritte Bestimmung der Dielektricitätsconstante der Gase wurde von KLEMENCIC[1]) ausgeführt. Er wendete statt der elektrometrischen die galvanometrische Methode der Capacitätsbestimmung an, indem er einen Condensator, der mit verschiedenen Gasen gefüllt werden konnte, durch eine Batterie 64 Mal in der Sekunde lud und durch ein Galvanometer entlud; der Condensator bestand aus 30 (später 32) kreisförmigen, vernickelten Messingplatten, welche auf einem Teller übereinandergelagert und durch kleine Hartgummischeiben getrennt waren. Ueber das Nähere der Beobachtungsmethode sei auf die Abhandlung verwiesen. Die Resultate stimmen, soweit sie sich auf dieselben Gase beziehen, mit denen von BOLTZMANN überein, wie sich aus nachstehender Tabelle ergiebt. Für die Dämpfe gilt danach das MAXWELL'sche Gesetz nicht, wohl aber für Gase.

Tabelle der Dielektricitätsconstanten von Gasen und Dämpfen (bezogen auf Vacuum = 1).

Gas	D nach BOLTZMANN	D nach AYRTON u. PERRY	D nach KLEMENCIC	n^2 (n-Brechungsindex)
Luft	1·000590	1·001500	1·000586	1·0005854
Wasserstoff	1·000264	1·001300	1·000264	1·0002774
Kohlensäure	1·000946	1·002300	1·000984	1·0009088
Kohlenoxyd	1·000690	1·001900	1·000694	1·0006700
Stickoxydul	1·000994		1·001158	1·001032
Oelbildendes Gas	1·001312		1·001458	1·001440
Sumpfgas	1·000944		1·000952	1·000884
Schwefelkohlenstoffdampf			1·00290	1·002956
Schweflige Säure		1·005200	1·00954	1·001407
Aetherdampf			1·00754	1·003074
Chloräthyldampf			1·01552	1·002358
Bromäthyldampf			1·01546	1·002436

VII. Elektricitätsleitung in dielektrischen Körpern.

Nur sehr wenige Substanzen (vielleicht gar keine) isoliren die Elektricität vollkommen. Von festen Körpern ist nur der Schwefel als ein unter allen Umständen ziemlich vollkommener Isolator bekannt. Es findet vielmehr in allen Körpern, auch

[1]) KLEEMNCIC, Wien. Ber. (2) 91, pag. 1. 1885.

den sogen. Isolatoren, eine Leitung der Elektricität statt, es lassen sich die Widerstände, welche sie einem Strom entgegenstellen, messen. Die Dielektrika nehmen also durch eine einwirkende elektrische Kraft einerseits einen dielektrischen Polarisationszustand an, andrerseits leiten sie die Elektricität nach dem Ohm'schen Gesetz. Ob und wie diese beiden Vorgänge, dielektrische Polarisation und Leitung bei einer und derselben Substanz zusammenhängen, ist noch fast ganz unbekannt. Nach Maxwell[1]) hängen sie gar nicht zusammen, sind sie ganz von einander unabhängig und superponiren sich also in einem Dielektricum. Ist D die Dielektricitätsconstante, r der specifische Widerstand pro Volumeneinheit der Substanz, ρ die Dichtigkeit der Elektricität in einem Punkt und V das Potential in diesem Punkt, so ist

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial V}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(D\frac{\partial V}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(D\frac{\partial V}{\partial z}\right)+4\pi\rho=0.$$

und

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial V}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial V}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial V}{\partial z}\right)-\frac{\partial\rho}{\partial t}=0.$$

Wenn D und r, beide constant sind, so werden diese Gleichungen

$$\Delta V=-\frac{4\pi\rho}{D}=r\frac{d\rho}{dt},$$

woraus

$$\rho=Ce^{-\frac{4\pi}{Dr}t}$$

folgt. Setzt man

$$\frac{4\pi}{Dr}=\frac{1}{T},$$

so ist

$$\rho=Ce^{-\frac{t}{T}}.$$

Die Dichtigkeit der Elektricität, also auch die Ladung eines solchen Körpers, nimmt mit wachsender Zeit ab mit einer Geschwindigkeit, welche nur von T, d. h. von D und r, also von der Natur der Substanz abhängt. Daraus kann man die Vorgänge in einem Condensator ableiten, welcher ein unvollkommen dielektrisches Zwischenmedium enthält.

Es sei C die Capatität eines Condensators, R sein Widerstand (nach dem Ohm'schen Gesetz) und E die Potentialdifferenz seiner Platten. Es ist dann CE die Elektricitätsmenge auf der Platte mit höherem Potential. Der Strom, der nach dem Ohm'schen Gesetz den Condensator durchfliesst, hat die Stärke $\frac{E}{R}$.

Wenn man diesen Condensator mit den beiden Polen einer Batterie von der elektromotorischen Kraft E_0 verbindet und wenn man mit dQ eine Elektricitätsmenge bezeichnet, also mit $\frac{dQ}{dt}$ die in der Zeiteinheit durch die ganze Leitung hindurchgehende Elektricitätsmenge, d. h. die Stromstärke, so ist einerseits

$$\frac{dQ}{dt}=C\frac{dE}{dt}+\frac{E}{R},$$

andererseits, wenn r_1 den Widerstand der Batterie bedeutet

$$\frac{dQ}{dt}=\frac{E_0-E}{r_1},$$

woraus sich ergiebt

$$\frac{E_0-E}{r_1}=\frac{E}{R}+C\frac{dE}{dt}.$$

[1]) Maxwell, Treatise I, pag. 468; deutsche Ausgabe.

Durch Integration ergiebt sich die Potentialdifferenz der Belegungen des Condensators E_1 zur Zeit t_1 nach Beginn der Ladung

$$E_1 = E_0 \frac{R}{R + r_1} \left(1 - e^{-\frac{t_1}{T_1}}\right),$$

wobei

$$T_1 = \frac{CRr_1}{R + r_1}$$

ist. Diese Gleichung stellt das Anwachsen der Ladung auf dem Condensator dar.

Unterbricht man nun zur Zeit t_1 den Strom und lässt den Condensator eine Zeit t_2 hindurch unverbunden, so ist nach dieser Zeit

$$E_2 = E_1 e^{-\frac{t_2}{T_2}},$$

wo

$$T_2 = CR.$$

Nach dieser Zeit verbinde man die beiden Platten des Condensators durch einen Draht vom Widerstand r_3 mit einander. Dann entladet sich der Condensator und wenn dies eine Zeit, t_3, lang gedauert hat, so ist

$$E_3 = E_2 e^{-\frac{t_3}{T_3}},$$

wo

$$T_3 = \frac{CRr_3}{R + r_3}$$

ist. Die während der Zeit t_3 durch den Draht r_3 (event. also auch durch ein Galvanometer) hindurchgehende Elektricitätsmenge Q_3 ist demnach

$$Q_3 = E_0 \frac{CR^2}{(R + r_1)(R + r_3)} \left(1 - e^{-\frac{t_1}{T_1}}\right) e^{-\frac{t_2}{T_2}} \left(1 - e^{-\frac{t_3}{T_3}}\right).$$

Wenn man t_1 und t_3 so gross wählt, dass der Condensator sich vollständig laden und entladen kann, so ist

$$Q_3 = E_0 \frac{CR^2}{(R + r_1)(R + r_3)} e^{-\frac{t_2}{CR}}.$$

Diese Formel ist aber nur giltig für einen homogenen Körper, für einen Condensator, dessen Zwischenschicht aus einem einzigen Stoffe besteht.

Ist das Dielektricum aber zusammengesetzt, besteht es aus mehreren verschiedenen Körpern, deren Dielektricitätsconstante und specifischer Widerstand verschieden sind, so wird die Gleichung und der Vorgang ein anderer. Nimmt man an, dass der Körper aus Schichten von verschiedener Substanz zusammengesetzt sei und sind $r_i D_i$ die specifischen Widerstände und Dielektricitätsconstanten für die $i$te Schicht, ist ferner a_i die Dicke der $i$ten Schicht und bezeichnet u die gesammte Stromstärke (theils durch Leitung, theils durch Veränderung der Polarisation im Dielektricum), und ist endlich E die Potentialdifferenz der Platten des Condensators, so ist

$$u = \sum_{i=1}^{i=n} a_i \left(\frac{X_i}{r_i} + \frac{D_i}{4\pi} d \frac{dx_i}{dt}\right)$$

und

$$E = \sum a_i X_i.$$

Aus der näheren Untersuchung dieser Gleichungen findet MAXWELL (l. c.) folgende Sätze:

1) Bei einer momentanen Ladung des Condensators ist dessen Capacität so gross, als ob die Medien gar nicht leiteten. Man erhält dann nur die Wirkung der dielektrischen Polarisation.

Daraus folgt, dass die Dielektricitätsconstanten von unvollkommen isolirenden Medien erhalten werden können, wenn man eine momentane Ladung (oder rasch alternirende Ladungen) anwendet (s. o. pag. 75).

2) Wenn der Condensator durch einen lange dauernden Strom geladen war und dann plötzlich seine Enden durch einen Draht von geringem Widerstand verbunden werden, so fliesst durch diesen Draht eine bestimmte Elektricitätsmenge, die sich berechnen lässt. Wird aber nach dieser Entladung der Condensator wieder isolirt, so erhalten die Belegungen wieder eine Potentialdifferenz, können also nach einiger Zeit wieder entladen werden. Diese dann zur Entladung kommende Elektricitätsmenge ist der sogen. Rückstand.

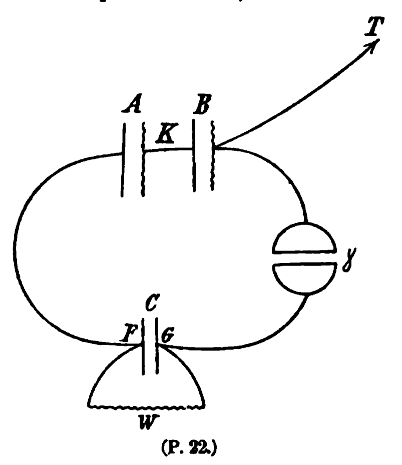
Es ergiebt sich zugleich, dass der Rückstand dasselbe Zeichen hat, wie die erste Entladung.

Wenn eine von den Schichten des Dielektricums vollkommen isolirt, so bleibt der Rückstand unbegrenzt lange Zeit im Condensator. Ist das nicht der Fall, so verschwindet er allmählich.

Die oben abgeleiteten Gleichungen für ein homogenes Dielektricum, welches nicht vollständig isolirt, basiren, wie erwähnt, auf der Annahme, dass dielektrische Polarisation und elektrische Leitung zwei Vorgänge sind, die sich einfach superponiren. Ist das der Fall und gelten die obigen Gleichungen, so kann man durch Beobachtung des Ladungs- und Entladungsvorgangs sowohl die Dielektricitätsconstante D, wie auch den specifischen Widerstand r eines Dielektrikums messen. Letzterer muss sich dann ebenso gross ergeben, wie er durch galvanische Methoden gefunden wird.

Derartige Versuche haben COHN und ARONS[1]) angestellt.

Man kann nach der MAXWELL'schen Annahme jedes unvollkommene Dielektricum durch zwei nebeneinandergeschaltete Körper ersetzen, von denen der eine denselben Widerstand aber keine Capacität, der andere dieselbe Capacität aber unendlichen Widerstand hat, und durch Nebenschaltung eines Widerstandes oder eines Condensators kann man beide Grössen unabhängig ändern.



(F. 22.)

Die Versuche wurden so angestellt (Fig. 22): Von einer Kette K (mit der elektromotorischen Kraft E) mit den Polen A und B, wird B zur Erde abgeleitet und A mit einem System S verbunden, welches aus einem Widerstand W mit (verschwindender Capacität) und einem Condensator von der Capacität C (Widerstand ∞) besteht — beide parallel geschaltet. — F und G seien die Platten des Condensators. Von G aus geht die Leitung zu dem einen Quadrantenpaar eines THOMSON'schen Elektrometers. Das andere ist dauernd mit B und mit der Erde verbunden. Es wird B mit G zuerst durch einen Kurzschluss verbunden. In einem bestimmten Moment $t = 0$ wird der Kurzschluss aufgehoben. Dann ladet sich das Elektrometer. Nach einer kurzen Zeit τ wird das Elektrometer wieder abgetrennt und sein Potential gemessen.

Zu einer bestimmten Zeit sei ω das Potential auf G und den entsprechenden

[1]) COHN u. ARONS, WIED. Ann. Bd. 28, pag. 454; Bd. 33, pag. 32.

Quadranten. Es sei V das Potential der Elektrometernadel. Dann ist die Ladung des Quadrantenpaars bei G (wenn γ und C die Capacitäten des Elektrometers resp. des Condensators und $\varkappa$ und k Induktionscoëffiicienten bedeuten)

$$e_1 = \gamma\,\omega - \varkappa\,V.$$

Zur Ladung des Condensators bei G ist

$$e_2 = C\,\omega - k\,E.$$

Besteht der Condensator aus parallelen Belegungen, oder wird die innere Belegung ganz von der äusseren umhüllt, — wie es bei den Versuchen thatsächlich der Fall war —, so ist

$$e_2 = C(\omega - E)$$

und C ist der Dielektricitätsconstante D proportional.

Zur Zeit t ist nun die gesammte Aenderung der Elektricitätsmenge auf G und seinem Quadrantenpaar pro Zeiteinheit, gleich der variablen Stromstärke, die durch das System geht, also

$$\frac{E-\omega}{W} = \frac{\partial}{\partial t}(e_1 + e_2) = (\gamma + C)\,\frac{d\omega}{dt}.$$

Zur Zeit $t = 0$ ist $\omega = 0$, also

$$\omega = E\left[1 - e^{-\frac{t}{(C+\gamma)W}}\right],$$

oder

$$(C+\gamma)\,W = \frac{t}{\log\frac{E}{E-\omega}}.$$

Das System S kann nun bestehen aus

a) Der Flüssigkeit allein, dann sei $C = c_f$ und $W = w$, die sich bis auf die Grössen D (Dielektricitätsconstante) und λ (Leitungsfähigkeit) aus der Form berechnen lassen.

b) Flüssigkeit und neben geschaltetem Luftcondensator c_1, dann ist

$$C = c_f + c_1 \qquad W = w.$$

c) Flüssigkeit + einem Widerstand r parallel geschaltet, dann ist

$$C = c_f \qquad W = \frac{w\,r}{w + r}.$$

d) Flüssigkeit + Luftcondensator + r

$$C = c_f + c_1 \quad W = \frac{w\,r}{w + r}.$$

e) Luftcondensator + r

$$C = c_1 \qquad W = r$$

f) Widerstand allein

$$C = o \qquad W = r.$$

Alle diese Gleichungen müssen sich durch dieselben Werthe von c_f und w befriedigen lassen und w lässt sich auch durch die gewöhnlichen Wiederstandsmethoden ermitteln.

Der Widerstand r bestand aus Graphitstrichen.

Die Flüssigkeit befand sich in einem innen vergoldeten Messingcylinder von 18 *cm* Durchmesser, 5 *cm* Höhe und reichte bis 3 *cm* vom oberen Rande.

Der Cylinder mit einem Deckel war die erste Elektrode.

Die zweite war eine Scheibe von 12 *cm* Durchmesser, welche auf 3 Glasblättchen von 0·1412 *cm* ruhte und in der Mitte durch einen Stab durch den Deckel hindurchgeschoben wurde.

Untersucht wurden:

1) Mischung von Anilin und Benzol,
2) Reines Xylol,
3) Mischungen von Anilin und Xylol,
4) Mischung von Canadabalsam und Benzol,
5) Reines Ricinusöl.

Es ergab sich, dass sich die Beobachtungen sämmtlich durch die MAXWELL'sche Formel darstellen lassen.

Aus den Beobachtungen der Mischungen von Xylol und Anilin konnte geschlossen werden, dass, während das Leitungsvermögen auf das Zehntausendfache wächst, die Dielektricitätsconstante nur um ca. $\frac{1}{5}$ ihres Betrages zunimmt. Leitungsvermögen und Dielektricitätsconstante einer Substanz sind also unabhängig von einander[1]).

Man kann vielleicht eine weitere Stütze für diesen Satz aus den Beobachtungen von CURIE[2]) über Dielektricitätsconstante und Leitungsfähigkeit von Krystallen entnehmen.

CURIE fand nämlich, wie oben, pag. 81, erwähnt, dass beim Quarz die Dielektricitätsconstante senkrecht zur optischen Axe (D_a) und parallel zur optischen Axe (D_c) nur wenig von einander abweichen, nämlich

$$D_a = 4{\cdot}49, \quad D_c = 4{\cdot}55.$$

Dagegen ist die Leitungsfähigkeit λ in Richtung der optischen Axe (λ_c) ausserordentlich viel grösser als senkrecht dazu (λ_a). Es ergeben sich folgende zusammengehörige Werthe von λ_c und λ_a

λ_c	λ_a
0·0866	0·0001

Indess kann dieses Resultat in Bezug auf die Leitungsfähigkeit auch von sekundären Ursachen (Bildung schlecht leitender Schichten) herrühren.

Die oben angeführten weiteren Formeln von MAXWELL über den Ladungs- und Entladungsvorgang in einem geschichteten Dielektrikum, welcher zugleich Leitungsfähigkeit besitzt, lassen sich, wie es scheint, anwenden auf Beobachtungen von WÜLLNER[3]). WÜLLNER elektrisirte eine Metallplatte, die senkrecht über einem Dielektrikum, aber weit von ihm sich befand, und maass ihr Potential V an einem Elektrometer. Dann senkte er die Metallplatte bis nahe über das Dielektricum (ohne es zu berühren) und maass wieder das Potential. Dies war kleiner, $V_1 = V(1 - \alpha)$. Dieses Potential V_1 erreichte erst allmählich einen Grenzwerth, α nimmt also mit der Zeit ab und dieser zeitliche Verlauf wurde beobachtet. Es wurden sowohl feste wie flüssige Dielektrika untersucht. Bei isolirenden Flüssigkeiten bekam α sofort einen Werth α_0, der durch Interpolation gefunden wurde. Diese Abnahme des Potentials auf $V_0 = V(1 - \alpha_0)$ rührt von der dielektrischen Polarisation her und die Dielektricitätsconstanten der Substanz sind den Werthen $\frac{1}{1 - \alpha_0}$ proportional. Danach sind die oben pag. 76 und 82 angeführten Bestimmungen berechnet.

Der übrige Verlauf der Curve, welche α als Funktion der Zeit darstellt, rührt von Leitung durch das Dielektrikum und auch von Leitung über seine Oberfläche her und lässt sich wenigstens zum Theil aus den Formeln von MAXWELL berechnen[4]).

---

1) S. auch COLLEY, WIED. Ann. 15, pag. 94. 1882.

2) CURIE, Journ. de phys. et de chim. (6) 17, pag. 385; 18, pag. 203. 1889.

3) WÜLLNER, Ber. d. Münch. Ak. 1873; WIED. Ann. I, pag. 247. 1874; 32, pag. 19. 1887.

4) ARONS, WIED. Ann. 45, pag. 304. 1888.

VIII. Rückstand.

Wenn man einen Akkumulator mit starrem Dielektrikum zu entladen versucht, indem man seine beiden Belegungen leitend verbindet, so zeigt sich stets, dass diese Entladung keine vollständige ist, dass vielmehr, nach Aufhebung der Schliessung, der Akkumulator sich wieder geladen zeigt in derselben Weise wie bisher. Man nennt diese Erscheinung Rückstandsbildung. Sie sieht so aus, als ob in dem Akkumulator (Flasche) trotz der Entladung noch ein Rückstand von Elektricität geblieben sei, der nachher wieder zum Vorschein kommt. Man stellt sich den Vorgang so vor, dass ein Theil der Elektricität in das Innere des Isolators eingedrungen sei, der erst nach der Entladung wieder an die Oberfläche kommt. Durch die Verbindung der Belegungen der Flasche gleichen sich ihre Elektricitäten aus und neutralisiren einen Theil der Ladung des Dielektrikums, während der Rest, der Rückstand dieser Ladung im Dielektrikum bleibt und durch Influenz dann auf den Belegungen wieder dieselbe Elektricität erzeugt, wie vorher. R. Kohlrausch[1]) untersuchte diese Verhältnisse, indem er eine Flasche plötzlich lud und sofort den Knopf mit einem Sinuselektrometer in Verbindung brachte und die Abnahme des Ausschlags mit der Zeit beobachtete. Indem er den etwaigen Zerstreuungsverlust berücksichtigte, konnte er die Abnahme der disponiblen Ladung mit der Zeit bestimmen, d. h. diejenige Ladung, welche nach der Entladung den Rückstand hervorbringt. So fand er, dass die Rückstände den ursprünglichen Ladungen proportional sind, aber unabhängig von der Art der Entladung sind.

Die disponible Ladung zu einer Zeit t ist dem Ausschlag des Elektrometers zu dieser Zeit proportional. Sie sei L_T. Wenn der Zerstreuungsverlust berücksichtigt ist, so ist die ursprüngliche Ladung Q zur Zeit t verwendet 1) zur disponiblen Ladung L_T und zweitens für den Rückstand zu dieser Zeit R_T, so dass

$$Q = L_T + R_T$$

ist. Kennt man L_T als Funktion der Zeit, so kann man R_T daraus berechnen.

Die Ursachen des Eindringens der Elektricität in das Dielektrikum, der Rückstandsbildung, und des Wiederhervortretens derselben können verschieden sein[2]).

1) Die Dichtigkeit der Electricität auf den Belegungen kann bei der Ladung gross genug sein, um einen direkten Uebergang durch die schlecht leitende Zwischenschicht zwischen Belegung und Isolator (Luft u. dergl.) zu veranlassen. Nach der Entdeckung findet dann hauptsächlich durch Influenz die neue Ladung der Belegungen statt.

2) Wenn der Isolator über die Belegungen hinausragt, so kann direkter Uebergang der Elektricität zwischen Metall und Isolator stattfinden.

3) Der Isolator wird dielektrisch polarisirt und zwar nicht auf einmal, sondern allmählich, wodurch zuerst eine scheinbare Abnahme der Ladung entsteht. Bei der Entladung wird die Polarisation des Dielektrikums auch nicht auf einmal aufgehoben, sondern allmählich, wodurch eine Zeit lang die Ladung der Belegungen erhalten bleibt.

4) Könnte die freie Elektricität vom Dielektrikum absorbirt werden so dass sie nach aussen keine Wirkungen hätte. Bei der Berührung des Dielektrikums mit den unelektrischen Belegungen könnte sie wieder frei werden.

Von diesen Möglichkeiten lässt sich die letzte dadurch widerlegen, dass ein

[1]) R. Kohlrausch, Pogg. Ann. 91, pag. 56. 1854.

[2]) Wiedemann, Elektricität II, pag. 91.



geladener Isolator, der mit einer metallischen, zur Erde abgeleiteten Hülle umgeben ist, nie eine Aenderung des Ausschlags eines mit der Hülle verbundenen Elektrometers zeigt, wodurch bewiesen ist, dass keine Elektricität verschwindet, also keine Absorption stattfindet. Dass thatsächlich die oberflächlichen Ladungen eines Isolators ins Innere dringen, kann man daraus erkennen, dass man zwei und mehr auf einander folgende Ladungen von entgegengesetzten Zeichen wieder aus dem Isolator abwechselnd herausbekommen kann[1]).

Von den anderen Möglichkeiten ist namentlich die dritte wohl diejenige, welche die Erscheinungen hauptsächlich bedingt.

Weitere Versuche von WÜLLNER[2]), GAUGAIN[3]), HOPKINSON[4]), GIESE[5]) bestimmten den Gang der disponiblen Ladung, resp. des Rückstandes mit der Zeit. Die Versuche von GIESE wurden so angestellt, dass er eine Leydener Flasche zuerst mit beiden Belegungen zur Erde ableitet, dann zur Zeit $t = 0$ die äussere Belegung mit einem Pol einer constanten Batterie verband. In einem bestimmten Moment t_1 wurde dann die innere Belegung und ein mit ihr verbundenes Quadrantelektrometer isolirt, so dass neue Elektricität durch das Glas hindurch auf sie überging. Nach einer Zeit τ wurde das Elektrometer von der Belegung gelöst und letztere zur Erde abgeleitet. Dann giebt der Ausschlag des Elektrometers (bis auf Correktionen) die in der Zeit τ durch das Glas hindurchgegangenen Elektricitätrmengen.

Ueber die näheren Ursachen und den Verlauf dieser Rückstandsbildung sind verschiedene Ansichten aufgestellt worden.

Nach RIEMANN[6]) soll sich der Scheidung der Elektricitäten in einem Dielektricum eine Widerstandskraft entgegensetzen, welche die geschiedenen Elektricitäten wieder zu vereinigen strebt. Danach müsste sich der Verlauf der disponiblen Ladung für einen ebenen Condensator durch eine Formel darstellen lassen.

$$J = a + be^{-et}\sum_{1}^{\infty} e^{h_r{}^2 m^2 t^2},$$

worin die h_r Zahlen, a, b, l, m aber 4 Constanten sind, die sich auf 3 zurückführen lassen.

Indess stellt diese Formel nach GIESE (l. c.) den Verlauf der Rückstandsbildung nicht dar.

Wenn man von der Theorie der dielektrischen Erscheinungen ausgeht, welche der POISSON'schen Theorie des inducirten Magnetismus nachgebildet ist (s. o.) und die Annahme hinzufügt, dass in einem polarisirten Medium ein Theil der Polarisirung noch bestehen bleibt, wenn die Belegungen entladen sind, so zwar dass die Abnahme der Dichtigkeit proportional der Strömung der Elektricität ist, so kommt man nach DIETERICI[7]) zu derselben Differentialgleichung, wie nach RIEMANNS Hypothese. Aber auch die Messungen des Rückstandes im Paraffin, die DIETERICI ausführte, entsprachen den aus dieser Formel abgeleiteten Gleichungen nicht genügend. Weit allgemeiner hat HOPKINSON[8]) angenommen, dass die Rückstandsbildung eine Nachwirkungserscheinung ist[9]), und in ähnlicher Weise

---

[1]) Belli Corso di fisica 3, pag. 342. 1838. HOPKINSON, Phil. Mag. (5) 2, pag. 314. 1872.
[2]) WÜLLNER, POGG. Ann. 153, pag. 22. 1874; WIED. Ann. 1, pag. 247. 1877; 32, pag. 19. 1887.
[3]) GAUGAIN, Ann. chim. phys. (4) 2, pag. 313. 1864.
[4]) HOPKINSON, Phil. Trans. 167, pag. 599. 1877.
[5]) GIESE, WIED. Ann. 9, pag. 161. 1880.
[6]) RIEMANN, Gesammelte math. Abh. 1876, pag. 48.
[7]) DIETERICI, WIED. Ann. 25, pag 554. 1885.
[8]) HOPKINSON, Phil. Trans. London 167, pag. 599. 1877.
[9]) BOLTZMANN, ROMICH und NOWAK, Wien Ber. (2) 70, pag. 381. 1874.

wie es BOLTZMANN[1]) für die elastische Nachwirkung gethan hat, dargestellt werden könne. Die Versuche von HOPKINSON scheinen dieser Hypothese nicht zu widersprechen.

MAXWELL[2]) zeigt dagegen (s. o. pag. 92), dass Rückstandserscheinungen sich in jedem Körper zeigen müssen, der nicht vollständig homogen ist. Wenn nämlich die Dielektricitätsconstante an verschiedenen Stellen des Körpers in verschiedenem Verhältniss zur Leitungsfähigkeit steht, was bei unhomogenen Körpern der Fall sei, so zeigen die Körper Rückstandserscheinungen.

MAXWELL selbst ist allerdings nicht der Ansicht, dass sich jede Rückstandsbildung dadurch erklären lasse. Aber es ist jedenfalls danach bei jedem inhomogenen Körper Rückstand zu erwarten.

Einige Bestätigungen für die MAXWELL'sche Theorie liegen vor. Zunächst haben ROWLAND und NICHOLS[3]) gezeigt, dass in Krystallen, welche ja homogen sind, kein Rückstand auftritt. Sie bewiesen dies an Kalkspathplatten, welche keine Spur von Rückstand zeigten.

HERTZ[4]) untersuchte eine homogene Flüssigkeit, Benzin, welche Rückstand zeigte, genauer, fand aber, dass der Rückstand nur auf Verunreinigung des Benzins beruhe und mit diesem verschwinde.

ARONS[5]) zeigte weiter, dass auch in vollständig homogenem Paraffin keine Rückstandsbildung auftrete. Der von DIETERICI gefundene Rückstand erkläre sich durch die Herstellung der Paraffintafeln, da bei ihnen die oberflächlichen Schichten durch Oel verunreinigt seien.

In derselben Weise untersuchte MURAOKA[6]) Paraffinöl, Petroleum. Ricinusöl, Terpentinöl und Xylol und fand bei sorgfältiger Behandlung keinen Rückstand. Schichtete er dagegen je zwei dieser Dielektrika (inclusive Paraffin und Luft) auf einander, so fand er immer Rückstand, ausser wenn die beiden Dielektrica sehr gut isolirten, wie es die Theorie auch verlangt. Rückstand trat auch nicht ein, wenn die beiden Substanzen sich mischten oder lösten. Die MAXWELL'sche Theorie gilt also nur für nicht molekulare Inhomogenität, nicht mehr für Lösungen und Mischungen.

IX. Spannungen in Isolatoren. Elektrostriktion.

Die mechanischen Kraftwirkungen, die getrennte elektrisirte Körper auf einander ausüben, wurden Anfangs für reine Fernwirkungen gehalten, wie die Gravitation. Nach FARADAYS Anschauung, die allmählich immer weitere Geltung erlangt, sind jedoch diese Kraftwirkungen durch das Zwischenmedium zwischen den Körpern vermittelt und es müssen in diesem Zwischenmedium Spannungen und Drucke vorhanden sein, welche diese Kraftübertragung ermöglichen.

MAXWELL[7]) hat diese Anschauung von FARADAY in mathematische Form gebracht, in welcher er zeigte, wie gross die Drucke sind, die an jeder Stelle des Dielektrikums herrschen.

Es seien E_1 und E_2 die beiden elektrischen Systeme, deren Kraftwirkung

---

1) BOLTZMANN, Wien Ber. 80, pag. 275. 1875.

2) MAXWELL, Treatise I, pag. 374 u. f. 1878.

3) ROWLAND und NICHOLS, Phil. Mag. (5) 11, pag. 414. 1881.

4) HERTZ, WIED. Ann. 20, pag. 279. 1883.

5) ARONS, WIED. Ann. 35, pag. 291. 1888.

6) MURAOKA, WIED. Ann. 40, pag. 328. 1890.

7) MAXWELL, Treatise I Cap. V. Deutsche Ausgabe, pag. 152 ff.; s. auch ADLER, Wien. Ber. 89, (2) pag. 956. 1883. SEYDLER, Rep. d. Physik XX, pag. 338. 1884.

auf. einander behandelt werden soll und es seien ρ_1 und ρ_2 die Raumdichten der Elektricität in ihnen.

Das Potential des ganzen Systems E_2 auf eine Einheit der Elektricität sei Ψ_2, das des ganzen Systemes E_1 sei Ψ_1, dann ist

$$\Psi_2 = \iiint \frac{\rho_2}{r} dx_2 dy_2 dz_2$$

$$\Psi_1 = \iiint \frac{\rho_1}{r} dx_1 dy_1 dz_1 .$$

Es ist nun die x Componente der gesammten Kraft, welche von E_2 auf E_1 im Ganzen ausgeübt wird (am Schwerpunkt von E_1 angreifend)

$$A = \iiiiiint \frac{x_1 - x_2}{r^3} \rho_1 \rho_2 dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 .$$

Die Grenzen der Integration sind überall $+\infty$ und $-\infty$. Dieser Ausdruck lässt sich umformen, da

$$\Delta\Psi_1 = -4\pi\rho,$$
$$\Delta\Psi_2 = -4\pi\rho_2$$

ist, in

$$A = -\frac{1}{4\pi}\iiint \frac{\partial \Psi_2}{\partial x} \Delta\Psi_1 dx_1 dy_1 dz_1 .$$

Es werde nun angenommen, dass eine Fläche S so construirt sei, dass sie E_1 gänzlich einschliesst und E_2 ausschliesst. Wenn wir dann setzen

$$\rho = \rho_1 + \rho_2$$
$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2,$$

so ist innerhalb S

$$\rho_2 = 0 \qquad \rho = \rho_1,$$

ausserhalb S

$$\rho_1 = 0 \qquad \rho = \rho_2,$$

und es wird die x-Componente der Kraft

$$A = -\iiint \frac{\partial \Psi}{\partial x} \Delta\Psi dx_1 dy_1 dz_1 .$$

Die Integration ist dann nur auf den von der Fläche S umschlossenen Raum auszudehen.

Dieses Raumintegral, und die ähnlichen, welche B und C darstellen (die y- und z-Componenten der Kraft) lassen sich aber nach dem GREEN'schen Satz in Oberflächenintegrale verwandeln, wobei diese Integrale über die Oberfläche von S ausgedehnt werden.

Durch diese Umformung können A, B, C auf folgende Form gebracht werden, wobei l, m, n die Cosinus der Winkel sind, welche die Normale an einem Punkte von S mit den Axen bildet.

$$A = \iint (l p_{xx} + m p_{yx} + n p_{zx}) ds$$
$$B = \iint (l p_{xy} + m p_{yy} + n p_{zy} \; ds$$
$$C = \iint (l p_{xz} + m p_{yz} + n p_{zz}) ds .$$

Und darin haben die Grössen p_{xx} .... folgende Bedeutungen.

$$8\pi p_{xx} = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x}\right)^2 - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial y}\right)^2 - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial z}\right)^2$$

$$8\pi p_{yy} = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial y}\right)^2 - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x}\right)^2 - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial z}\right)^2$$

$$8\pi p_{zz} = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial z}\right)^2 - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x}\right)^2 - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial y}\right)^2$$

$$4\pi p_{xy} = 4\pi p_{yx} = \frac{\partial\Psi}{\partial y}\frac{\partial\Psi}{\partial x}$$

$$4\pi p_{yz} = 4\pi p_{zy} = \frac{\partial\Psi}{\partial z}\frac{\partial\Psi}{\partial y}$$

$$4\pi p_{zx} = 4\pi p_{xz} = \frac{\partial\Psi}{\partial x}\frac{\partial\Psi}{\partial z}.$$

Wenn man diese Gleichungen mit denen der Elasticitätstheorie vergleicht, so sieht man, dass die Kraftwirkungen zwischen zwei elektrisirten Körpern sich auch erklären lassen (aber nicht nothwendig müssen) durch elastische Drucke im Innern des Mediums, Drucke, deren Componenten die Grössen $p_{xx}, p_{yy} \ldots p_{yz}$ sind.

Aus der Untersuchung dieser Druckkomponenten findet nun MAXWELL, dass der elastische Zwang an irgend einer Stelle ziemlich specieller Natur ist.

In derjenigen Richtung nämlich, in welcher eine elektromotorische Kraft (Potentialdifferenz) E wirkt, findet eine Spannung p des Dielektricums statt, deren Grösse ist

$$p = \frac{1}{8\pi} DE^2,$$

wo D die Dielektricitätsconstante ist.

In jeder zu dieser Richtung senkrechten Richtung findet ein Druck f von derselben Grösse statt, nämlich

$$f = \frac{1}{8\pi} DE^2.$$

Nach diesem Resultat der Theorie bestehen also an den verschiedenen Punkten eines Dielektricums Spannungen wie sie von FARADAY[1]) supponirt waren.

Wenn aber solche Spannungen bestehen und der Isolator elastisch deformirbar ist, so muss er sich in Folge dieser Kräfte deformiren. Es ist also diese Theorie der Druckkräfte in einem Dielektrikum noch so zu vervollständigen, dass auch die elastischen Deformationen in ihm in Rechnung gezogen werden.

Dies ist von KORTEWEG[2]), BOLTZMANN[3]), v. HELMHOLTZ[4]), LORBERG[5]) und KIRCHHOFF[6]) geschehen. Die Theorieen selbst sind in den Originalarbeiten nachzusehen. Es seien nur diejenigen Folgerungen aus den Theorieen angeführt, welche für die im Folgenden zu beschreibenden Versuche von Wichtigkeit sind.

I. Ein kugelförmiger oder cylindrischer Condensator (Thermometercondensator nach QUINCKE, s. u.) werde geladen. Es ändert sich das Volumen und es wird nach der Vergrösserung, t der Volumeneinheit des Hohlraums gefragt. Bezeichnet

D die Dielektricitätsconstante
E den Elasticitätscoefficienten
σ das Verhältniss der Querkontraktion zur Längendilatation
δ die Dicke des Dielektricums

} für das Dielektrikum,

P das Potential der ganzenfreien Elektricität auf sich selbst, α und β zwei Constanten, so ist nach LORBERG[7]):

---

[1]) FARADAY, Experimental Researches No. 1297 ff.

[2]) KORTEWEG, WIED. Ann. 9, pag. 48. 1880.

[3]) BOLTZMANN, Wien. Ber. (2) pag. 9. 1880.

[4]) v. HELMHOLTZ, WIED. Ann. 13, pag. 385. 1881.

[5]) LORBERG, WIED. Ann. 21, pag. 300. 1884.

[6]) KIRCHHOFF, WIED. Ann. 24, pag. 52. 1885; 25, pag. 601. 1883.

[7]) s. LORBERG l. c.



1) bei der Kugel

$$\tau = \frac{3}{E}\left[\frac{D}{8\pi} - \frac{\beta}{2} + \sigma\left(\frac{\alpha+\beta}{2}\right) + (1+\sigma)\left(\frac{D}{8\pi} + \frac{\alpha-\beta}{4}\,\frac{\delta}{r_1}\right)\right]\frac{P^2}{\delta^2}.$$

r_1 ist der innere Kugelradius.

2) beim Cylinder

$$\tau = \frac{3}{E}\left[\left(1+\frac{1-2\sigma}{3}h^2\right)\left(\frac{D}{8\pi}+\frac{\alpha}{2}\right) - (1-\sigma)\frac{\alpha+\beta}{2} + \frac{2}{3}(1+\sigma)\left(\frac{D}{8\pi}+\frac{\alpha-\beta}{4}\right)\frac{\delta}{r_1}\right]\frac{P^2}{\delta^2}.$$

Darin ist r_1 des inneren Radius des Cylinders, h eine kleine von der Begrenzungsfläche abhängige Constante

II. Eine Röhre diene als Condensator. Wie gross ist die Verlängerung der Längeneinheit der Röhre c?

Nach LORBERG, l. c., ist

$$c = \frac{1}{E}\left[(1+h^2)\left(\frac{D}{8\pi}+\frac{\alpha}{2}\right) - (1-\sigma)\frac{\alpha+\beta}{2}\right]\frac{P^2}{\delta^2}.$$

III. In einer dielektrischen Flüssigkeit befinden sich zwei Condensatorplatten. Eine flache Luftblase berührt beide Platten und communicirt mit einem Manometer. Bei der Ladung des Condensators zeigt das Manometer eine Druckveränderung an. Wie gross ist diese? (s. KIRCHHOFF, l. c.) Es sei wieder δ der Abstand der Condensatorplatte, P die Potentialdifferenz der beiden Platten. Es seien D_2 und D_1 die Dielektricitätsconstanten von Flüssigkeit und Luft, dann ist die Druckzunahme

$$\delta p = \frac{D_2 - D_1}{2}\,\frac{P^2}{\delta^2}.$$

IV. Eine kugelförmige Luftblase in einer dielektrischen Flüssigkeit muss durch Polarisirung der Flüssigkeit ihre Form verändern. Es ergiebt sich (KIRCHHOFF, l. c.), dass in Richtung der Kraftlinien eine Dilatation stattfindet und senkrecht zu den Kraftlinien eine halb so grosse Contraktion. Die Dilatation hat die Grösse

$$u = \frac{R}{3H}\,\frac{2\pi(D_1 - D_2)^2}{1+4\pi D_2}\,P^2.$$

Darin ist R der Radius der Kugel, $\frac{H}{2}$ ihre Capillarconstante, P die elektromotorische Kraft (Potentialdifferenz), welche auf die Kugel wirkt.

Die Gestalts- und Volumenänderungen von dielektrischen Körpern unter dem Einfluss elektrischer Kräfte fasst man in der Bezeichnung Elektrostriktion zusammen. Nachdem schon früher FONTANA[1]), VOLPICELLI[2]), GOVI[3]) gefunden hatten, dass Körper, die als Condensatoren wirkten, beim Elektrisiren Volumenänderungen zeigten, nahm DUTER[4]) diese Versuche wieder auf. Er wendete ein thermometerartiges Gefäss an, füllte die Kugel mit verschiedenen Flüssigkeiten und umgab sie aussen mit einem Stanniolblatt. Beim Elektrisiren sank die Flüssigkeit im Capillarrohr, das Volumen der Thermometerkugel war also grösser geworden. Die Senkung der Flüssigkeit war dem Quadrat der Potentialdifferenz direkt, der Wanddicke der Kugel umgekehrt proportional.

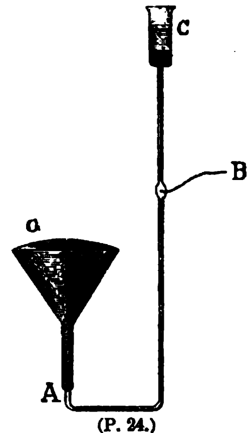
Diese Versuche führte dann QUINCKE[5]) in einer ausführlichen Experimental-

[1]) FONTANA, Lettre inedite di Volta. Pesaro, pag. 15. 1831.
[2]) VOLPICELLI, Arch. de Genèves 32, pag. 323. 1856.
[3]) GOVI, N. CIMENTO 21, pag. 18. 1866.
[4]) DUTER, C. R. 87, pag. 828. 1878; 88, pag. 1260. 1879.
[5]) QUINCKE, WIED. Ann. 10, pag. 191. 1880.

untersuchung weiter. Auch er arbeitete mit Thermometer-ähnlichen Gefässen, die er Thermometercondensatoren nannte. In einer ersten Arbeit (1880) stellte er die Bedingungen fest, unter welchen aus verschiedenen Substanzen gebildete Leydener Flaschen beim Elektrisiren der Belegungen ihre Dimensionen ändern. Seine Apparate sind durch Fig. 23 gekennzeichnet. Die Kugeln mit angeschmolzenen Capillaren waren mit Flüssigkeit gefüllt und standen in einer Flüssigkeit. Es wurde die Volumenänderung der Kugel durch die Standänderung der Flüssigkeit in den Capillaren gemessen.

(F. 23.)

Auch die Volumenänderung von Glimmer wurde gemessen durch einen in Fig. 24 abgebildeten Apparat. Die Glimmerplatte G, die aussen vergoldet war, bildete den Abschluss eines Trichters, der zusammen mit einer Capillare mit Flüssigkeit gefüllt war. Durch Ladung der Glimmerplatte änderte sich ihr Volumen, was wieder durch die Veränderung des Standes der Wassersäule gemessen wurde.



(F. 24.)

In einer zweiten Arbeit[1]) wurden alle in Betracht kommenden constanten und variablen Grössen bei den Versuchen direkt gemessen, um die beobachteten Volumenänderungen mit den theoretischen Werthen derselben vergleichen zu können. Es sollen von den vielen Tabellen nur folgende angeführt werden, um die Grösse der Aenderungen beurtheilen zu können (l. c. pag. 577).

Elektrische Volumenänderung von kugelförmigen Thermometercondensatoren.

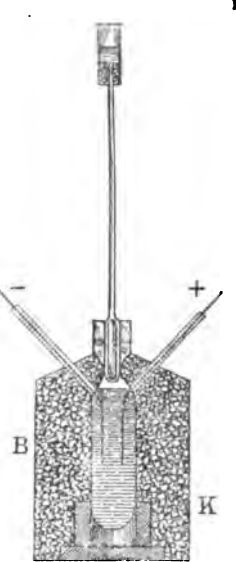
	$\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$. Potentialdifferenz					
No.	$c \cdot$ 3900 Vol.	$c \cdot$ 6900 Vol.	$c \cdot$ 10000 Vol.	$c \cdot$ 13200 Vol.	$c \cdot$ 16200 Vol.	$c \cdot$ 19200 Vol.
Englisches Flintglas.						
30	1·073	7·916	—	—	—	—
18	1·022	3·449	8·198	—	—	—
23	0·794	2·777	6·040	—	—	—
22	0·688	2·116	4·741	—	—	—
17	0·520	1·720	3·720	·930	9·77	14·74
61	0·251	0·900	1·937	3·222	—	7·021
60	0·077	0·250	0·554	0·963	—	1·996

Ebenso hat QUINCKE die Verlängerung von Glasfäden bestimmt, welche aussen und innen versilbert waren. Die Verlängerung wuchs ungefähr proportional dem Quadrat der Potentialdifferenz. Bei vulkanisirtem Kautschuk lässt sich die Verlängerung durch Elektrisiren nach RÖNTGEN[2]) sehr leicht zeigen.

[1]) QUINCKE, WIED. Ann. 19, pag. 545. 1883.
[2]) RÖNTGEN, WIED. Ann. 11, pag. 786, 1880.



So wie bei festen Körpern, wird auch bei Flüssigkeiten das Volumen durch das Elektrisiren geändert. QUINCKE brachte die Flüssigkeiten in ein Gefäss wie Fig. 25, welches wie ein Voltameter mit aufgeschliffener Capillare gebildet war.



(P. 25.)

Bei den meisten Flüssigkeiten wurde eine Volumenvermehrung, bei einigen (Wasser von 0°, Rüböl, Mandelöl und Olivenöl) eine Volumenverminderung constatirt. Die Elektrisirung geschah durch die Entladung einer Leydener Batterie. Die Zahl der Funken in einer Maassflasche ist durch q bezeichnet. Sie giebt ein Maass für die Grösse der Potentialdifferenz. Eine Reihe dieser Zahlen ist folgende, wobei die angegebenen Zahlen $\frac{\Delta v}{v} 10^6$ bedeuten. Die Werthe beziehen sich auf 0°.

Name	$q = \pm 20$	$q = \pm 40$	$q = \pm 60$
Schwefelkohlenstoff	5·23	22·43	—
Schwefelkohlenstoff (Kupferelektroden)	0·74	3·00	9·01
Alkohol	6·80	35·50	50·63
„	2·48	13·56	33·47
Steinöl	19·23		
Terpentinöl	1·70	42·45	
Glycerin	0·59	3·19	6·76
Wasser (bei 0°)	— 0·03	— 0·09	— 0·28
Wasser + Spur Salzsäure	— 0·06	— 0·30	— 0·63
Wasser mit 0·124 ℥ HCl	— 0·03	— 0·36	— 0·75
Wasser bei 8°	+ 0·07	0·23	0·61
Wasser + Spur Salzsäure bei 9·8°	0·13	0·42	0·84
Wasser mit 0·124 ℥ HC bei 13·2°	0·07	0·56	1·35
		$q = \pm 30$	
Rüböl	— 18·24	— 17·33	
Mandelöl	— 6·85	— 17·94	
Aether (rein)	— 47·43		

Während die positiven Aenderungen des Volumens durch eine Temperaturerhöhung erklärt werden könnten, sind die Volumenverminderungen ein sicheres Zeichen für die direkte Wirkung der Elektrisirung. Indess hat RÖNTGEN[1]) diese Verminderung bei den Oelen nicht wieder finden können. QUINCKE[2]) hat auch mit einem Apparat nach RÖNTGEN bei Rüböl wieder eine Volumenverminderung gefunden. Dieser Widerspruch ist noch unaufgeklärt.

Weitere Versuche über elastische Drucke und Zugkräfte in Flüssigkeiten führten zu den Methoden zur Bestimmung der Dielektricitätsconstanten, welche oben (pag. 82) angegeben sind.

Gase zeigten keine Volumenänderung[3]).

---

[1]) RÖNTGEN, WIED. Ann. 11, pag. 780. 1880.

[2]) QUINCKE, WIED. Ann. 19, pag. 547. 1883.

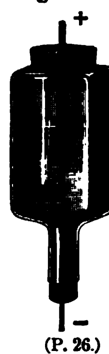
[3]) QUINCKE, WIED. Ann. 10, pag. 529. 1880. s. LIPPMANN, Journ. de phys. 10, pag. 38. 1870.

X. Doppelbrechung in dielektrischen Substanzen.

Da im Innern eines Dielektrikums Spannungen und Drucke stattfinden, so müssen sich in ihm auch beim Durchgang des Lichtes Erscheinungen der Doppelbrechung zeigen. Solche Erscheinungen wurden zuerst von KERR[1]) beobachtet. KERR bohrte in eine Spiegelglasplatte Löcher, in die er Drähte einkittete. Sobald diese Drähte mit den Polen eines Induktoriums verbunden waren, traten Spannungen in dem Glase auf, und die Platte wurde doppelbrechend, was in gewöhnlicher Weise durch gekreuzte Nikols beobachtet wurde. Die Doppelbrechung trat erst etwa 2 Sekunden nach Beginn der Ladung ein und stieg noch 20—30 Sekunden lang. Durch Vergleich der Doppelbrechung mit der von gepresstem Glase ergab sich, dass sich die Platte so verhielt, als ob sie in der Richtung der elektrischen Kraftlinien comprimirt wäre.

Ein Stück Bernstein, ebenso behandelt, verhielt sich umgekehrt. Die Doppelbrechung war so, wie wenn der Bernstein in der Richtung der Kraftlinien ausgedehnt wäre.

Dieselbe Erscheinung beobachtete er auch an Flüssigkeiten[2]). Am leichtesten zeigt sich die Erscheinung, indem man einfach in die Flüssigkeit zwei Metallstäbe mit abgerundeten Polen einander gegenüberstellt, wie Fig. 25 zeigt. Durch den Zwischenraum zwischen den Kugeln wird ein polarisirter Lichtstrahl gesendet und durch einen Nikol beobachtet. Sobald die Kugeln mit einem Induktionsapparat oder mit einer Elektrisirmaschine verbunden sind, hellt sich das vorher dunkle Gesichtsfeld auf. Der Sinn der Doppelbrechung wird wieder durch einen Glascompensator ermittelt. Es ergiebt sich, dass die Schwingungsrichtung der beiden Lichtstrahlen in der Richtung der Kraftlinien und senkrecht dazu liegt. Bei Schwefelkohlenstoff ergab sich die Doppelbrechung, wie bei Glas, welches in Richtung der Kraftlinien gedehnt wird. Diese Doppelbrechung nennt KERR positiv, die entgegengesetzte negativ. Diese Resultate, die früher von GORDON[3]) und MACKENZIE[4]) nicht wieder gefunden wurden, wurden dann von RÖNTGEN[5]) und BRONGERSMA[6]) voll bestätigt. Bei einer ausführlichen quantitativen und qualitativen Untersuchung einer grossen Reihe von Flüssigkeiten[7]) fand KERR folgende Resultate:



(P. 26.)

1) Brom, Phosphor, Schwefel (alle flüssig) sind positiv.

2) Pentan, Hexan, Cinnamol, Caprylen, Kautschuköl, Paraffin, Naphtalin sind positiv.

3) Cetylalkohol, Caprylalkohol, Amylalkohol, Butylalkohol, Propylalkohol, Aethylalkohol sind negativ und zwar Cetylalkohol am stärksten, Aethylalkohol am schwächsten. Methylalkohol ist schwach positiv.

4) Wasser ist positiv.

5) Caprylsäure, Caproylsäure, Valeriansäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Propionsäure, Essigsäure, Ameisensäure sind positiv. Dagegen Palmitin- und Stearinsäure (geschmolzen) negativ.

---

1) KERR, Phil. Mag. (4) 50, pag. 337. 1875.
2) KERR, Phil. Mag (4), pag. 85. 1880.
3) GORDON, Phil. Mag. (5) 2 pag. 203. 1876.
4) MACKENZIE, WIED. Ann. 2, pag. 356. 1877.
5) RÖNTGEN, WIED. Ann. 10, pag. 77. 1880.
6) BRONGERSMA, WIED. Ann. 16, pag. 222. 1882.
7) KERR, Phil. Mag. (5) 13, pag. 153. 1882; s. WIEDEMANN's Elektricität II, pag. 130.

6) Allylalkohol, Benzylalkohol, Cimmanylalkohol, Phenol sind positiv, Glycol und Glycerin schwach negativ.

7) Oleinsäure und Milchsäure sind positiv.

8) Aethyläther und Amyläther sind negativ.

9) Die Jod-, Brom-, Chlorverbindungen der Radikale der Fettsäurereihe sind positiv.

10) Die Sulfide der Alkoholradikale sind negativ.

11) Merkaptane sind positiv.

12) Ester, Nitrate und Nitrite sind positiv.

13) Aceton, Valeral, Oenanthol, Bittermandelöl, Methylsalicylat, Aethylenmonoacetat, Spermaceti, Benzonitril, Azobenzol, Diphenylamin, Chlorbenzol, Benzylchlorid, Aethylendibromid, Chloral, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorschwefel, Amyl- und Allylsulfocyanid, Salbeiöl sind alle positiv.

Dagegen sind negativ: Aldehyd, Palmöl, Cacaobutter, Schweinefett, Talg, Bienenwachs, Anilin, Capronitril, Allylamin, Chloroform, Bromoform, Chlorpikrin, Chloracetyl, Phosphorchlorid, Thialdin, Chlorwasser und schweflige Säure in Wasser gelöst.

Aus messenden Versuchen, bei denen sowohl die Potentialdifferenz der Kugeln durch ein Elektrometer, als der Gangunterschied durch einen Compensator gemessen wurde, ergab sich, dass die Differenz der Verzögerungen des ordentlichen und ausserordentlichen Strahles in der Einheit der Dicke des Dielektrikums dem Quadrat der wirkenden elektrischen Kraft proportional ist.

Diese Versuche wurden von QUINCKE[1]) zuerst qualitativ bestätigt, wobei er jedoch die Ansicht aussprach, dass Doppelbrechung nur dann eintrete, wenn an den verschiedenen Stellen des Dielektricums ungleiche elektrische Kräfte wirken. Indess zeigte KERR), dass Schwefelkohlenstoff auch doppelbrechend wird, wenn er zwischen zwei ebenen parallelen Metallplatten elektrisirt wird, wo also eine Ungleichheit der elektrischen Kräfte nicht vorhanden sind. Auch für feste Körper konnte KERR[3]) das später zeigen. QUINCKE gab diese Auffassung in einer weiteren ausführlichen Arbeit zu[4]), und untersuchte die Doppelbrechung quantitativ genauer.

Er wendete dazu Apparate an, die er als Flüssigkeitscondensatoren bezeichnete, und in welchen er ebenfalls die Flüssigkeit (die möglichst staubfrei sein muss) zwischen ebenen Elektroden brachte. Bringt man einen solchen Flüssigkeitscondensator zwischen parallele oder gekreuzte Nikols, deren Polarisationsebenen unter 45° gegen die elektrischen Kraftlinien geneigt sind, so zeigt die 10—50 Centim. dicke elektrische Flüssigkeitsschicht, welche das polarisirte Licht durchläuft, Polarisationsfarben, wie ein Krystallblättchen, dessen Axe (oder optische Mittellinie) in der Richtung der Kraftlinien liegt. Diese Farben wurden mit den NEWTON'schen Farben einer Luftschicht verglichen.

Ausserdem wurde der Gangunterschied der Strahlen auch direkt mit einem BABINET'schen Compensator gemessen. Ist d dieser Gangunterschied, l die Länge der Elektrodenfläche, a ihr Abstand und P die Potentialdifferenz, so ergab sich aus den Versuchen

$$d = B\frac{l}{100}\frac{P^2}{a^2},$$

---

1) QUINCKE, WIED. Ann. 10, pag. 536. 1880.

2) KERR, Phil. Mag. (5) 9, pag. 159. 1880.

3) KERR, Phil. Mag. (5) 20, pag. 363. 1885.

4) QUINCKE, WIED. Ann. 19, pag. 729. 1883.

worin B eine für jede Flüssigkeit bestimmte Constante ist, die etwas von der Wellenlänge abhängt. Für die Grösse B ergaben sich folgende Werthe, ausgedrückt in der Wellenlänge des Natriumlichts

Flüssigkeit	$B \cdot 10^6$
Schwefelkohlenstoff I.	32·798
„ II.	31·948
3 Vol. CS_2 + 1 Vol. Aether	27·252
1 Vol. CS_2 + 1 Vol. „	19·476
1 Vol. CS_2 + 5 Vol. „	4·422
Schweres Benzol (aus Steinkohlentheer)	4·460
Reines Benzol (aus Benzoësäure)	3·842
Leichtes Benzol	2·970
Terpentinöl	0·109
Rapsöl	— 2·273
Aether (frisch destillirt)	— 6·400
Aether (über gebranntem Marmor gestanden)	— 6·685
Schwefel in CS_2 gelöst (19·5 $\frac{0}{0}$)	35·67

Also auch hier zeigten, wie bei KERR, Rapsöl und Aether negative Doppelbrechung[1]). GRAETZ.

Berührungselektricität.

Unter Berührungselektricität versteht man Elektricität, welche, im Gegensatz zur Reibungselektricität, bei der blossen Berührung verschiedenartiger Körper auftritt, wobei aber zunächst völlig dahingestellt bleibt, ob die Berührung die wirkliche Ursache der Elektricität, oder ob diese Ursache in irgend einem anderen, bei Gelegenheit der Berührung auftretenden Vorgange zu suchen sei.

VOLTA'scher Fundamentalversuch[2]). Am leichtesten ist die Berührungselektricität bei guten Leitern, also bei den Metallen, nachzuweisen. Von den zahlreichen Arten, nach denen man den Versuch anstellen und von den verschiedenen Richtungen, nach welchen man ihn variiren kann, seien hier nur einige erwähnt. Man versieht zwei Metallplatten, von denen z. B. die eine aus Zink, die andere aus Kupfer besteht, mit isolirenden Handhaben, ergreift sie bei diesen und bringt ihre Oberflächen zur Berührung. Trennt man sie nunmehr wieder von einander, so erweisen sie sich als elektrisch, und zwar als entgegen-

[1]) Weitere Versuche darüber s. BLONDLOT, Compt. rend. 106. pag. 349. 1888.

[2]) VOLTA, GREN, N. Journ. 2, pag. 144. 1795; 4, pag. 129. 1797; später von vielen Seiten bestätigt und variirt.

Auf die Geschichte dieser Entdeckung, an der bekanntlich neben VOLTA auch GALVANI einen gewissen Antheil hat, kann hier nicht eingegangen werden. Nur soviel sei bemerkt, dass bei den zuerst von GALVANI und bald darauf von VOLTA beobachteten Erscheinungen sowohl die thierische Elektricität als auch die Berührungselektricität wesentliche Rollen spielten; GALVANI gelang es, die Versuche so zu modificiren, dass die thierische Elektricität in den Vordergrund trat, und er ist daher als Begründer dieser Lehre zu betrachten; VOLTA andererseits stellte die Erscheinungen der Contact-Elektricität zuerst rein dar und verdient daher in diesem Gebiete den Ruhm des Entdeckers. Die betr. Abhandlung GALVANI's erschien 1791 in den Comment. Ac. Bonon. Schon vorher (1760) hatte übrigens SULZER beobachtet, dass Blei und Silber unter sich und mit der Zunge in Berührung gebracht einen eigenthümlichen Geschmack verursachen.

gesetzt elektrisch; in dem vorliegenden Falle z. B. zeigt sich das Zink positiv, das Kupfer negativ geladen. Um sich hiervon zu überzeugen, bedient man sich am besten eines Condensator-Elektroskops, indem man die zu untersuchende Zinkplatte an den Rand der auf ihrer Oberfläche lackirten Zinkplatte des Elektroskops, die zu untersuchende Kupferplatte an dessen Kupferplatte anlegt, die beiden Versuchsplatten alsdann nochmals mit einander zur Berührung bringt und wieder von einander abhebt, wiederum an die gleichartigen Condensatorplatten anlegt und dieses Verfahren eine Anzahl von Malen, die sich nach der Empfindlichkeit des Elektroskops richtet, wiederholt. Hebt man nun die obere Condensatorplatte ab, so divergiren die Goldblättchen und durch den Vergleich mit den Wirkungen einer geriebenen Glasstange kann man feststellen, dass das Zink positiv, das Kupfer negativ elektrisch geworden ist. Je häufiger man den Process wiederholt hatte, desto grösser ist natürlich die Divergenz der Goldblättchen, und zwar nimmt sie, wie PÉCLET[1]) beobachtete, anfangs proportional der Zahl der Berührungen, später aber langsamer zu, um sich schliesslich einem Grenzwerthe zu nähern; dieses Verhalten ist jedoch offenbar aus der Natur des Elektroskops zu erklären und hat mit den Untersuchungsplatten direkt gar nichts zu thun.

Man kann auch die eine der beiden Untersuchungsplatten nach Abnahme der lackirten Condensatorplatte direkt auf das Elektroskop schrauben und erhält dann schon nach einmaligem Auflegen und Abnehmen der andern Untersuchungsplatte einen Ausschlag. Eine noch weitere Vereinfachung endlich erreicht man dadurch, dass man die beiden lackirten Platten des Elektroskops selbst als Untersuchungsplatten benutzt, indem man, während ihre lackirten Flächen sich berühren, an zwei beliebige Punkte ihrer Rückflächen, die von Lack frei sind, die Enden eines gekrümmten Drahtes anlegt. Dass auch schon vor der Trennung der Untersuchungskörper, d. h. während sie sich berühren, Elektricität vorhanden ist, zeigt folgender, ebenfalls schon von VOLTA angestellte Versuch: Man nimmt das Zinkende einer aus Zink und Kupfer gebildeten Stange in die ableitende Hand, berührt mit dem Kupferende die Kupferplatte eines Condensatorelektroskops und entfernt es wieder; nach dem Abheben der Zinkplatte erhält man negativen Ausschlag. Dieser Versuch ist aber viel schwieriger und verlangt ein empfindliches, von fremden Einflüssen möglichst freies Elektroskop; in manchen Fällen gelingt er sogar überhaupt nicht.

Statt durch ein Goldblatt-Elektroskop kann man die Berührungselektricität auch mittelst einer aufgehängten elektrisirten Aluminiumnadel nachweisen, indem man die beiden Metalle in der Gestalt von halbringförmigen Streifen anwendet, an der einen Seite zur Berührung bringt (z. B. zusammenlöthet) und es so einrichtet, dass sie auf der andern Seite noch durch einen schmalen Spalt getrennt sind; bringt man dies System so unter die Nadel, dass der Spalt sich gerade unter ihr befindet und mit ihr parallel läuft, so wird die Nadel abgelenkt. Auch hier findet also die Wirkung während der Berührung der Metalle statt, aber gegenüber dem vorigen Versuch kommt in Betracht, dass sich die erzeugten Elektricitäten wegen der Nähe der Enden hier stark anhäufen und darum eine verhältnissmässig kräftige Wirkung hervorrufen — eine Empfindlichkeit, welche ganz derjenigen des THOMSON'schen Quadrant-Elektrometers entspricht[2]). Diese Anordnung ist daher auch am geeignetsten, um die viel schwächere Elektricitäts-

[1]) PÉCLET, Ann. Ch. Phys. (3) 2, pag. 233. 1841.

[2]) W. THOMSON, Proc. Manch. Soc. 2, pag. 176. 1862.



entwicklung bei der Berührung von Nichtleitern festen Aggregatzustandes nachzuweisen; sie lässt beispielsweise erkennen, dass Glas positiv, Wachs negativ elektrisch wird. Endlich geben auch ein Leiter und ein Nichtleiter bei ihrem Contakte Elektricität. Auf besondere dabei beobachtete Einzelheiten, wie die nach der Schmelzung und Wiedererstarrung einer Substanz in einem Gefässe anderer Substanz auftretende Elektricität kann nicht eingegangen werden.

Bisher war nur von festen Körpern die Rede. Es entsteht aber Berührungselektricität auch bei der Berührung fester Körper, insbesondere der Metalle, mit Flüssigkeiten, und man kann sie ganz analog nachweisen, indem man etwa auf die Metallplatte eines Elektroskops eine, mit einer Schicht der betreffenden Flüssigkeit benetzte oder auch mit einer durch die Flüssigkeit getränkten Tuchscheibe bedeckte Glasplatte bringt, die Metallplatte mit der Flüssigkeitsschicht durch einen isolirten Draht von gleichem Metall vorübergehend verbindet und die Glasplatte abhebt; oder auch indem man ein Gefäss mit der betreffenden Flüssigkeit einerseits mit der Erde, andrerseits mit der Platte des Elektroskops verbindet, und zwar beider seits durch Drähte von dem Material dieser Metallplatte. In den meisten Flüssigkeiten wird die überwiegende Zahl der Metalle auf diese Weise negativ elektrisch, z. B. bei Anwendung reinen Wassers fast alle Metalle, nur in sehr starken Säuren werden sie meist positiv. Die Versuche sind, namentlich wenn es sich auch um Messungen handelt, sehr heikel, da es schwer ist, die zu untersuchende Elektricitätsquelle von anderen, gleichzeitig auftretenden zu trennen; und es hat sich herausgestellt, dass die meisten älteren Verfahrungsweisen mehr oder weniger der Strenge ermangeln. Noch schwerer aber ist es, mit Metall und Flüssigkeit den Versuch auszuführen, welcher genau dem erstbeschriebenen Fundamentalversuche entspricht, und bei welchen die, in ihren ganzen Oberflächen sich berührenden beiden Körper in der ganzen Ausdehnung dieser Flächen auch wieder von einander getrennt werden — Versuche, welche zwar schon VOLTA ebenfalls anstellte, deren Verlauf und Ergebnisse jedoch nach neueren Beobachtungen viel verwickelter und mannigfaltiger sind, als VOLTA fand. Schliesslich ist zu bemerken, dass gerade auf den Contakt zwischen Metall und Flüssigkeit (oder Gas, s. w. u.) in Anbetracht seiner Wichtigkeit ebensowohl für die Theorie, als auch für die praktische Anwendung der Berührungselektricität noch wiederholt zurückzukommen sein wird.

Wenn sowohl Metall mit Metall, als auch Metall mit Flüssigkeit Contakt-Elektricität liefern, so liegt der Schluss nahe, dass dies auch bei der Berührung verschiedenartiger Flüssigkeiten der Fall sein wird. Dieser Schluss ist durch die Beobachtungen von NOBILI[1]) und FECHNER[2]) bestätigt worden. Elektroskopisch lässt sich die Erscheinung in den meisten Fällen kaum wahrnehmen, und auch der Nachweiss mittelst des erzeugten Stromes (s. w. u.) setzt grosse Vorsicht und Sorgfalt voraus. Man setzt in zwei mit einer und derselben Flüssigkeit, z. B. Kochsalzlösung, gefüllte Gefässe zwei ganz gleich beschaffene Platinplatten, überzeugt sich, indem man die Gefässe durch eine mit der Flüssigkeit gefüllte, gebogene Röhre und die Platten mit einem Galvanometer verbindet, von der Nichtexistenz eines elektrischen Stromes, und nimmt die genannte Röhre wieder weg. Durch ähnliche Röhren verbindet man die beiden Gefässe mit zwei anderen, welche, bis zu etwas geringerer Höhe, mit den beiden zu untersuchenden Flüssigkeiten gefüllt sind. Verbindet man jetzt diese letzteren durch eine mit

---

1) NOBILI, Ann, chim. Phys. (2) 38, pag. 239. 1828.
2) FECHNER, POGG. Ann. 48, pag. 1 u. 225. 1839.



einer der beiden Flüssigkeiten gefüllte Röhre, so erhält man einen Ausschlag. Als Beispiele von Flüssigkeiten, welche diese Wirkung verhältnissmässig kräftig zeigen, seien Salpetersäure oder Schwefelsäure für das eine Gefäss, Kalilauge oder Ammoniak für das andere genannt. Ueber neuere Ermittelungen dieser Art s. w. u.

Endlich entsteht auch Elektricität, wenn Metalle mit Gasen in Berührung gebracht werden, wie dies namentlich von BUFF[1]) und GROVE[2]) nachgewiesen worden ist. Ein Gefäss mit drei nach oben gerichteten Oeffnungen füllt man durch die mittelste theilweise mit verdünnter Schwefelsäure, setzt in die beiden andern Oeffnungen oben verschlossene, unten offene und in die Säure hineinragende Röhren ein, in denen an eingeschmolzenen Platindrähten platinirte Platinbleche herabhängen, und leitet endlich in die eine Röhre Wasserstoff, in die andere Sauerstoff ein. Verbindet man jetzt die äusseren Enden der Platindrähte mit einem Galvanometer, so erhält man einen Ausschlag, welcher anzeigt, dass das Platinblech im Wasserstoff positiv ist gegen das Platinblech im Sauerstoff. Aendert man den Versuch in der Weise ab, dass man entweder nur die eine Röhre mit Wasserstoff oder nur die andere mit Sauerstoff füllt, so erhält man im ersten Falle einen fast ebenso grossen Ausschlag wie vorhin, im zweiten Falle dagegen fast gar keinen, und hieraus folgt, dass Platin und Wasserstoff eine kräftige, Platin und Sauerstoff eine sehr schwache Elektricitätsentwicklung liefern; die erstere Versuchsart ist aber trotzdem vorzuziehen, weil bei der letzteren elektrolytische Einflüsse die Erscheinung rasch vergänglich machen. Ausser durch Wasserstoff wird Platin auch durch Chlor und ozonhaltigen Sauerstoff kräftig erregt, und ähnlich wie das Platin verhalten sich auch die übrigen Metalle[3]).

Da sich gegen die Versuchsanordnung von BUFF und GROVE gewichtige Bedenken erheben lassen, hat neuerdings SCHULZE-BERGE[4]) die Frage in direkterer Weise in Angriff genommen, indem er einen aus zwei gleichen Metallplatten gebildeten Condensator verschiedenen Einflüssen aussetzte, durch welche die anhaltenden Gasschichten qualitativ oder quantitativ geändert wurden, und indem er die entstandene elektrische Differenz durch Zufuhr einer entsprechenden, elektrometrisch gemessenen, äusseren Elektricitätsmenge wieder ausglich. Er fand u. A.: Unter der Glocke der Luftpumpe wurde die betreffende Platte gegen die andere Platte positiv, durch Ozon wurden Gold, Platin, Messing negativ gegen gleiche, mit Luft bedeckte Platten; durch Wasserstoff wurde Platin stark positiv, Gold fast gar nicht, Messing unbestimmt erregt; für die eigentliche Erregung zwischen Metallen und Gasen würde aus diesen indirekten Resultaten folgen, dass sich z. B. gegen Platin Ozon negativer, Wasserstoff positiver verhält als athmosphärische Luft[5]).

Es fragt sich noch, von welchen wesentlichen, d. h. den Versuchskörpern selbst angehörigen und nicht durch die Zufälligkeiten der Versuchsanordnung bedingten Umständen die Stärke der Erregung abhängt. Es kommen hierbei, abgesehen von dem sobald ausführlich zu erörternden Einfluss des Materials,

---

1) BUFF, Lieb. Ann. 41. 1842.

2) GROVE, Phil. Mag. (3) 14, pag. 129. 1839 (auch POGG. Ann. 47) und (3) 21, pag. 417. 1842 (auch POGG. Ann. 58); Phil. Trans. R. Soc. 1843 u. 1845 (auch POGG. Ann. Erg. Bd. 2).

3) Vergl. auch KENDALL, Chem. News 49, pag. 49. 1883.

4) SCHULZE-BERGE, Ueber die Elekricitätserregung beim Contakt von Metallen und Gasen. In.-Diss. Berlin 1880.

5) J. WRIGHT (Proc. Lond. Phys. Soc. 1889) schliesst aus gewissen Versuchen, dass auch durch die Berührung von Gasen mit Flüssigkeiten Elektricität erzeugt wird. (Isolirte Gefässe in denen eine chemische Reaction stattfindet, laden sich, wenn ein Gas erzeugt wird, sonst nicht).

namentlich die Grösse der sich berührenden Oberflächen, die Grösse der Körper selbst, ihre Gestalt, die Häufigkeit der Berührungen, die Zeitdauer der Berührungen, der Druck, unter welchem diese Berührung stattfindet, die oberflächliche Consistenz und Beschaffenheit, die etwa schon auf ihnen vorhandenen oder während der Berührung ihnen von aussen zugeführten Elektricitätsmengen u. a. m. in Betracht. In Bezug auf die meisten dieser Einflüsse verhalten sich nun, was übrigens leicht verständlich ist, die Leiter grade umgekehrt wie die Nichtleiter, und zwar in der Weise, dass bei letzeren diese Einflüsse vorhanden sind, bei ersteren aber nicht. Jede neue Berührung einer noch nicht berührten Stelle einer Ebonitplatte z. B. verstärkt die Ladung, stärkerer Druck bringt sie zu erhöhtem Ausdruck u. s. w. Dagegen liefern zwei bestimmte Metalle, z. B. Kupfer und Zink, eine Spannung, welche nahezu eine für diese Stoffe charakteristische Constante ist, oder mit anderen Worten, das Maximum der Wirkung, welches bei Nichtleitern nur unter den günstigsten Umständen auftritt, tritt bei Metallen stets auf, auch wenn etwa nur ein einziger Punkt des einen mit einem solchen des anderen, und selbst nur für kurze Zeit in Verbindung gebracht wird. Dagegen ist die Oberflächenbeschaffenheit und die Consistenz ein Einfluss, der sich auch bei Metallen in deutlichem Maasse zeigt, sehr deutlich z. B. in der Erscheinung, dass die Wirkung zwischen unedlen Metallen in nicht unerheblichem Maasse verschieden ausfällt, wenn man sie ein Mal in frischem Zustande, das andere Mal nach längerer Zeit untersucht; am deutlichsten aber dadurch, dass auch ein und dasselbe Metall in zwei verschiedenen Zuständen Contaktelektricität liefert. So hat W. Thomson[1]) gezeigt, dass, wenn man durch einen Trichter von Zink Zinkfeile gleiten lässt, das Elektroskop einen positiven oder negativen Ausschlag giebt, je nachdem man das Pulver auf seine Platte fallen lässt, oder aber den Trichter selbst an diese anlegt.

Allgemeine theoretische Vorstellungen. Aus der Gesammtheit dieser Erscheinungen kann man sich folgende theoretische Vorstellung[2]) bilden. Bei der Berührung heterogener Körper tritt eine elektrische Verschiedenheit ein, derart, dass der eine Körper eine gewisse Menge positiver, der andere eine gleich grosse Menge negativer Elektricität aufweist. Diesen Vorgang veranschaulichen wir uns durch Annahme einer Kraft, welche in einer Anziehung der Körpertheilchen auf die Elektricitäten besteht, oder genauer gesagt, in dem Ueberschusse von Anziehung, die ein bestimmter Stoff auf positive über die, welche er auf negative Elektricität ausübt, oder umgekehrt. Bei Zink tritt der erstere, bei Kupfer der letztere Fall ein. Die Scheidung der Elektricitäten wächst ferner, wie sich zeigt, bis zu einem Maximum, welches für die Dauer der Berührung bestehen bleibt oder, wenn es gestört wird, sich sofort wieder herstellt. Man nennt die in Rede stehende Kraft die elektromotorische Kraft, ihre zur Beobachtung gelangende Wirkung aber die elektrische Differenz. Häufig werden auch beide Ausdrücke in gleicher Bedeutung gebraucht, und in derselben auch noch ein dritter, mit welchem an die Theorie der Elektrostatik angeknüpft wird. Durch den Uebergang positiver Elektricität auf den einen Körper, sowie negativer auf den anderen erhält nämlich jeder der beiden Körper eine gewisse Menge überschüssiger Elek-

---

[1]) W. Thomson, Proc. R. Soc. 16, pag. 67. 1867. — Phil. Mag. (4) 34, pag. 391.

[2]) Als Urheber dieser Theorie sind vorzugsweise Fechner (Lehrb. d. Galv. u. in zahlreichen Abdlgn.) sowie von Helmholtz, d. Erhaltung der Kraft, Berl. 1847, pag. 47 (auch Wiss. Abhdlgn. 1, pag. 48), zu nennen.

tricität der einen Art, und diese wird sich so anordnen, dass das Potential sowohl auf dem einen wie auf dem anderen Körper je einen constanten Werth annimmt; dieser Werth wird aber für die beiden Körper ein verschiedener sein, die Differenz der Werthe wird der elektrischen Differenz entsprechen, und man kann daher für diese auch die Bezeichnung Potentialdifferenz einführen. Die gedachte Vorstellung ist natürlich nur eine ideale, in Wirklichkeit wird der Potentialwerth nicht sprungweise, sondern stetig sich ändern; man wird aber auf Grund der Beobachtungsthatsachen annehmen dürfen, dass die elektromotorische Kraft nur bis zu einem gewissen, sehr geringen Abstande zu beiden Seiten der Berührungsfläche wirksam ist, und kommt dann zu dem Schluss, dass auch der Uebergang des Potentials von dem einen zum anderen Werthe innerhalb einer dünnen Schicht stattfinden wird. Die Potentialdifferenz zwischen zwei sich berührenden Metallen ist also eine ihnen eigenthümliche Constante, sie ist unabhängig von ihren Dimensionen und von den Potentialwerthen auf ihnen. Lädt man die eine Platte stärker, so lädt sich die andere von selbst entsprechend, verbindet man die eine mit der Erde, so lädt sich die andere bis zu einem der Potentialdifferenz gleichen Potentiale.

Die auf jedem der beiden Körper befindliche Elektricität besteht ferner, so lange die Berührung andauert, aus zwei wesentlich verschiedenen Theilen, der über die Berührungsfläche verbreiteten, durch die benachbarte, dem anderen Körper angehörige entgegengesetzte Elektricität gebundenen Elektricität und der über die ganze Oberfläche verbreiteten freien Elektricität. Da nun die Entfernung der sich bindenden Elektricitätsschichten von einander ausserordentlich klein ist — das System der beiden Körper stellt gewissermaassen einen Condensator mit isolirender Schicht von der Dicke null dar, — der Bindungscoëfficient also nahezu gleich eins ist, so kann der über die Berührungsfläche verbreitete Betrag der an zweiter Stelle genannten freien Elektricität, und folglich, wenn nicht etwa die ganze Oberfläche sehr gross gegen die Berührungsfläche ist, auch der gesammte Betrag dieser freien Elektricität nur klein im Vergleich zur gebundenen Electricitätsmenge sein. Anders ausgedrückt, es wird die während der Berührung der Körper nach aussen nachweisbare Elektricität nur schwach sein, während man nach der Trennung der Körper, wodurch man auch die gebundene Elektricität frei macht, eine verhältnissmässig sehr starke Wirkung erhalten wird — ganz wie nach dem oben Gesagten die Thatsachen wenigstens qualitativ, zeigen. Quantitativ findet jedoch ein ausserordentlich grosser Unterschied statt. Unter den einfachsten Annahmen, die man machen kann und die natürlich ein ganz ungefähres Bild geben, liefert nämlich die Theorie des Condensators für Plattenform der Körper als theoretisches Maass für das Verhältniss beider Wirkungen das Verhältniss der Dicke der Doppelschicht, auf welche die elektromotorische Kraft beschränkt ist, zum $\frac{\pi}{8}$-fachen des Radius der Platten. Eine derartige quantitative Vergleichung der freien mit der gebundenen Elektricität hat FECHNER auf indirektem Wege mit Hilfe der VOLTA'schen Säule (s. w. u.) ausgeführt und gefunden, dass bei Platten von 6 Centim. Radius das genannte Verhältniss etwa 1:700 ist; die theoretische Dicke der Doppelschicht würde hiernach rund 0·003 Centim. betragen. Das ist nun offenbar viel zu viel; v. HELMHOLTZ[1]) schätzt diese Dicke nach Milliontel

[1]) v. HELMHOLTZ, WIED. Ann. 7, pag. 337. 1879, auch Wiss. Abh. 1, pag. 855. Wenn E die elektrische Differenz, R der Radius der (kreisförmig gedachten) Platten, ϵ ihr Abstand (also die ideelle Dicke der Doppelschicht) und P das volle Potential nach der Trennung, so ist $P = \frac{1}{8} R E/\epsilon$, also für $R = 10$ Centim., $\epsilon = 0·000001$ Millim. das 40 millionenfache von E!

Millimeter. Aber selbst wenn wir sie äussersten Falles gleich 0001 Millim. setzen, müssen wir dem Gesagten zufolge immer noch schliessen, dass bei der Trennung der Platten die Elektricitäten sich grösstentheils wieder ausgleichen, und nur etwa der dreissigste Theil sich conserviren lässt. Bringt nun schon dieser kleine Theil die 700fache Wirkung wie im Zustande der Berührung zu Wege, so folgt, dass man, wenn man die Trennung ganz ohne Verlust bewerkstelligen könnte, die Wirkung bis zum 20000fachen und noch weiter steigern könnte — bis zu einer Wirkung, die sich z. B. in Funken von kolossaler Länge kundgeben würde.

Spannungsreihen. Die bei der Berührung zweier heterogener Körper auftretende elektrische Differenz ist ihrem Betrage nach von der Natur dieser Körper abhängig, und man könnte hiernach alle Combinationen aller beliebigen Körper zu je zweien sammt und sonders in eine einzige Reihe ordnen, derart dass die erste Combination diejenige ist, welche von allen untersuchten die grösste Differenz giebt, jede folgende Combination aber durch eine gegen die nächstvorhergehende kleinere Differenz charakterisirt ist. Diese Reihe würde aber natürlich sehr umfangreich und, da ein und derselbe Stoff an den verschiedensten Stellen der Reihe vorkommen würde, sehr wenig übersichtlich werden. Es liegt daher nahe, zu versuchen, ob man nicht aus dieser Reihe eine andere ableiten kann, deren Glieder die einzelnen Stoffe selbst sind, und die so beschaffen ist, dass irgend einer dieser Stoffe durch Berührung mit irgend einem ihm in der Reihe folgenden Stoffe positiv, durch Berührung mit irgend einem der ihm vorangehenden Stoffe dagegen negativ elektrisch wird, und dass die elektrische Differenz der beiden zur Berührung gebrachten Stoffe desto grösser ausfällt, je weiter diese beiden Stoffe in der Reihe auseinander liegen. Man könnte alsdann denselben Schritt auch hinsichtlich der Zahlenwerthe der elektrisch Erregbarkeit thun, also von den direkt ermittelten Zahlenwerthen der elektrischen Differenzen der Combinationen zu den Zahlenwerthen der specifischen Constanten der einzelnen Körper übergehen, oder mit anderen Worten, man könnte in jedem einzelnen Falle die Funktion $F(1,2)$, durch welche die elektrische Differenz der beiden Körper 1 und 2 dargestellt wird, auf die Form $f(1) - f(2)$ zurückführen, wobei in sämmtlichen specifischen Constanten der Körper nur eine und dieselbe additive Constante willkürlich bliebe. Die einzige weitere Voraussetzung, welche hierbei zu machen wäre, würde die sein, dass, wenn man drei beliebige Stoffe zu den drei Combinationen, welche sie liefern, anordnet und deren elektrische Differenzen bestimmt, die Gleichung $F(1,3) = F(1,2) + F(2,3)$ erfüllt wird. Es müsste sich das besonders deutlich in der Wahrnehmung zeigen, dass die elektrische Differenz zweier Körper dieselbe ist, gleichviel ob man sie direkt mit einander in Contakt bringt, oder aber beliebig viele Zwischenkörper einschaltet. Sowohl die Beobachtung über die Reihenfolge der Stoffe als auch weiterhin die Messungen haben nun ergeben, dass die gedachte Darstellung und somit die Aufstellung einer alle Stoffe umfassenden Reihe und die Angabe von Constanten, welche die Stoffe allgemein charakterisiren, nicht möglich ist, dass man sich vielmehr auf die Bildung derartiger Reihen für bestimmte Gruppen von Körpern beschränken muss. Wählt man z. B. als die drei beliebigen Stoffe Zink, käufliche Salpetersäure, Kupfer, so findet man, dass Zink negativ ist gegen die Salpetersäure, diese negativ gegen das Kupfer und trotzdem das Zink nicht, wie zu erwarten wäre, stark negativ, sondern im Gegentheil stark positiv gegen das Kupfer, sodass also nicht einmal das Vorzeichen stimmt. Nimmt man dagegen Zink, Kupfer und Platin, so findet man Zink positiv gegen Kupfer, dieses positiv gegen Platin und entsprechend das Zink stark positiv gegen Platin.

Eine der Gruppen von Stoffen, welche sich in eine Spannungsreihe ordnen lassen, bilden die Metalle mit Anschluss einiger ihrer Superoxyde und Schwefelverbindungen. Man kann diese Körper mit VOLTA als Leiter erster Klasse bezeichnen, im Gegensatz zu den Leitern zweiter Klasse, zu denen alle übrigen Stoffe gehören. Spannungsreihen für die Leiter erster Klasse sind namentlich von VOLTA, SEEBECK, PÉCLET, MUNK, PFAFF[1]) aufgestellt worden; sie stimmen im allgemeinen gut miteinander überein, einzelne Verschiedenheiten erklären sich durch die Geringfügigkeit der betreffenden elektrischen Differenzen, durch chemische Unreinheit, durch die Politur der Oberfläche u. s. w., die Temperatur scheint keinen Einfluss auf die Reihenfolge zu haben, vorausgesetzt, dass in jedem Falle beide Körper die gleiche Temperatur haben. Durch Vereinigung der genannten Reihen erhält man mit Rücksicht auf die Zuverlässigkeit der einzelnen Beobachtungen folgende, von positiv zu negativ geordnete

Spannungsreihe der Leiter erster Klasse.

+			
Aluminium	Wismuth	Kupfer	Platin
Zink	Neusilber	Silber	Palladium
Zinn	Messing	Gold	Schwefelkies
Cadmium	Quecksilber	Kohle	Braunstein
Blei	Eisen	Uran	Bleisuperoxyd
Antimon	Stahl	Tellur	—

Von Interesse ist es, diese Reihe mit derjenigen zu vergleichen, in welche sich die Metalle ordnen hinsichtlich ihrer Erregung durch Reibung; diese Reihe ist bekanntlich gerade für Metalle nicht leicht zu ermitteln, zumal sie von der Natur des Reibstoffes beeinflusst wird; am charakteristischsten dürfte die folgende Reihe sein, welche GAUGAIN[2]) durch Reiben mit einer Mischung von Schwefel und Guttapercha erhalten hat (die durch Klammern verbundenen Stoffe verhalten sich annähernd gleich):

Aluminium	Blei	{ Kupfer	{ Quecksilber
{ Cadmium	{ Eisen	{ Wismuth	{ Gold
{ Zink	{ Zinn	Antimon	{ Palladium
		Silber	
		Platin	

Wesentlich anders ordnen sich die Metalle und übrigen Leiter erster Klasse an, wenn man aus ihnen eine Reihe bildet mit der Eigenschaft, dass durch Berührung mit einer und derselben Flüssigkeit der zuerststehende Körper am stärksten positiv, der nächste schwächer, einer der späteren bereits negativ und der letzte am stärksten negativ erregt wird. Man kann diese Reihen, obgleich sie offenbar eine ganz andere Bedeutung als die obigen haben, als Spannungsreihen der Metalle mit Flüssigkeiten (richtiger als Spannungsreihen der Leiter erster Klasse mit solchen zweiter Klasse) bezeichnen (nicht zu verwechseln mit den Spannungsreihen der Metalle in Flüssigkeiten, s. w. u.); für jede Flüssigkeit erhält man dabei eine theilweise abweichende Anordnung, und sogar bei Anwendung einer und derselben Flüssigkeit macht es nicht selten etwas aus, in welcher Concentration u. s. w. man sie benutzt; in Einzelheiten weichen die von verschiedenen

[1]) VOLTA, GILB. Ann. 10, pag. 421. 1802. — SEEBECK, Abh. Berl. Ak. 1822, pag. 295. — PÉCLET, Ann. Ch. Phys. (3) 2, pag. 243. 1841. — MUNK AF ROSENSCHÖLD, POGG. Ann. 35, pag. 55. 1835. — PFAFF, POGG. Ann. 51, pag. 209. 1840.

[2]) GAUGAIN, Compt. Rend. 59, pag. 493. 1864.

Beobachtern gefundenen Reihenfolgen überhaupt zuweilen ab, und auch auf die folgenden Angaben kann man sich daher nur im grossen und ganzen verlassen.

Spannungsreihen der Metalle u. s. w. mit Flüssigkeiten.

Aetzkali	(+ fehlt)	0	Ag	Stl[1])	Pt	Au	Cu	Pb	Sb	Zn	Sn —	
Ammoniak	„ „	Cu	Fe	Ag	Pb	Sn	Zn —					
Schwefelsäure	+ Pb	Ag	Au	Pt	Cu	Fe	0	Zn	Sn	Sb —		
Salpetersäure	+ Stl	Pt	Au	Pb	Sn	Cu	0	Zn	Sb	Fe —		
Salzsäure	+ Stl	Pt	Au	Ag	Sb	0	Cu	Pb	Sn	Zn —		
Zinnchlorür	+ Zn	0	Sn	Pb	Fe	Stl	Bi	Cu	Sb	Ag	Au	Pt —
Zinnchlorid	+ Zn	0	Pb	Bi	Cu	Sb	Ag	Au	Pt	Stl —		
Eisenchlorid	+ Pb	Au	Pt	Sn	Sb	Zn	Stl	Ag	Bi	Cu	0	
Salpeters. Silberoxyd	+ Zn	Sn	Pb	Stl	Bi	Cu	Sb	Ag	0	Pt	Au —	
Schwefels. Kupferoxyd	+ Zn	Sn	Pb	Fe	Bi	Cu	Sb	Ag	0	Pt	Au —	
„ Zink	+ Sb	0	Pt	Au	Ag	Cu	Bi	Fe	Pb	Sn	Zn —	
„ Eisenoxydul	+ Sn	Pb	0	Pt	Au	Cu	Ag	Sb	Bi	Fe	Zn —	
Jodkalium	+ Sn	Bi	0	Pt	Au	Cu	Fe	Pb	Zn	Ag	Sb —	
Salmiak	+ Sn	Pb	Bi	Sb	Cu	Fe	Ag	0	Au	Zn	Pb —	

Bei Wasser, welches deshalb in die Tabelle nicht mit aufgenommen ist, kommt es ganz wesentlich auf seine Reinheit an, da schon eine geringfügige Ansäuerung oder Lösungsmenge eines Salzes das Bild vollständig umgestaltet. In ganz reinem Wasser werden alle Metalle negativ, Platin sehr schwach, Zink verhältnissmässig stark.

Ein Körper, dessen elektrische Stellung in vielen Fragen von Wichtigkeit ist, ist übrigens die Erde. Manches hierüber lässt sich natürlich nur von Fall zu Fall entscheiden; allgemein jedoch soviel, dass die Erde ein Leiter zweiter Klasse ist und dass alle Metalle in Berührung mit ihr negativ werden.

Die wesentliche Wahrnehmung, welche man an diesen Reihen macht ist die, dass die Anordnung der Metalle, weit entfernt derjenigen bei ihrer gegenseitigen Berührung zu entsprechen, im allgemeinen eher die umgekehrte ist; so steht z. B. Zink dort nahe dem positiven, hier nahe dem negativen Ende, umgekehrt verhält es sich in den meisten Fällen bei Platin. Eine gewisse Analogie findet sich nur bei den Metallsalzen, indem z. B. die Zinksalze fast alle Metalle negativ, die Kupfersalze fast alle positiv machen; aber auch hier ist es wieder überraschend, dass schwefelsaures Zink von allen Metallen gerade das Zink selbst am stärkten negativ erregt. Auch die Anordnung bei verschiedenen Flüssigkeiten ist in manchen Hinsichten eine genau entgegengesetzte, wie denn z. B. Antimon einmal am negativen, ein anderes Mal am positiven Ende der Skala steht, während es sonst eine Mittelstellung einnimmt.

In reciproker Weise könnte man auch die Flüssigkeiten in Reihen ordnen, welche angeben, in welchem Sinne und in welchem Grade sie bei der Berührung mit einem bestimmten Leiter erster Klasse elektrisch erregt werden. Diese Reihen bieten aber ein geringeres Interesse dar und mögen hier übergangen werden.

Dagegen ist von besonderer Wichtigkeit eine dritte Art von Spannungsreihen der Metalle, welche freilich nicht mehr von dem einfachen Volta'schen Versuch sich ableiten. Während nämlich bei diesem Versuche nur zwei Stoffe zur Berührung gebracht werden, werden hier drei Stoffe, von denen jeder die

[1]) bedeutet Stahl.



beiden anderen berührt, zu einem Kreise vereinigt; dieser Fall wird bekanntlich dann von Wichtigkeit, wenn einer der drei Körper eine Flüssigkeit ist. An dieser Stelle ist dabei zunächst lediglich die Frage zu beantworten, wie sich die Erregung zweier Metalle gestaltet, welche sich in der gedachten Weise einerseits berühren, andererseits in eine und dieselbe Flüssigkeit tauchen. Damit erhält man die folgenden

Spannungsreihen der Metalle in Flüssigkeiten.

Wasser . . . . . . + Zn Pb Sn Fe Sb Bi Cu Ag Au —
Verd. Schwefelsäure . + Zn Cd Fe Sn Pb Al Ni Sb Bi Cu Ag Pt —
„ Salpetersäure . + Zn Cd Pb Sn Fe Ni Bi Sb Cu Ag —
Conc. „ „ . . + Cd Zn Pb Sn Fe Bi Cu Sb Ag Ni —
Cyankalium . . . . + Zn Cu Cd Sn Ag Ni Sb Pb Hg Pd Bi Fe Pt C —

Es ist jedoch zu bemerken, dass man hierbei die Metalle gleichzeitig in die Flüssigkeit tauchen und möglichst rasch beobachten muss, da sonst wesentliche Veränderungen eintreten. Diese Reihen zeigen eine fast vollständige Uebereinstimmung sowohl unter einander, als auch mit der eigentlichen Spannungsreihe der Metalle, das Zink steht meist an erster, Platin, Gold, Silber, Kohle meist an einer der letzten Stellen. Es ist dies auch nach dem Vorausgegangenen leicht verständlich; das Zink ist nämlich z. B. gegen Kupfer stark positiv, gegen die Flüssigkeit stark negativ, d. h. es empfängt von dem Kupfer positive Elektricität und giebt negative an es ab; von der Flüssigkeit, d. h. von der anderen Seite, empfängt es aber selbst negative Elektricität, die es nun, als ob es seine eigene wäre, ebenfalls an das Kupfer weiter geben wird; d. h. dadurch, dass das Zink in Flüssigkeit taucht, steigert sich sein positiver Gegensatz zum Kupfer; dem steht nun freilich, wie man leicht verfolgen kann, andererseits eine Abschwächung gegenüber, da auch das Kupfer in die Flüssigkeit taucht und durch sie negativ erregt wird; nun ist aber dieser Gegeneinfluss der geringere, und es folgt somit, dass die Spannungsreihe dieselbe bleibt und nur noch ausgesprocheneren Charakter erhält. Ausnahmen kommen jedoch nicht selten vor, wie denn z. B. in der letzten Reihe Zink und Kupfer unmittelbar auf einander folgen, ihr elektrischer Gegensatz also grösstentheils verwischt erscheint.

Die Flüssigkeiten lassen sich nicht nur mit den Metallen, sondern, wie schon Fechner[1]) beobachtete, selbst nicht einmal untereinander in eine einzige gemeinschaftliche Spannungsreihe ordnen. Wohl aber kann man beschränkte Reihen aufstellen, und zwar sowohl solche, welche die Flüssigkeiten ordnen nach Sinn und Stärke ihrer Erregung durch eine bestimmte Flüssigkeit (was natürlich immer möglich ist), oder aber solche, welche eine beschränkte Anzahl von Flüssigkeiten nach dem Vorzeichen und der Grösse ihrer elektrischen Differenzen gegen einander ordnen. Im ersten Falle erhält man z. B. folgende Reihen:

gegen Salpetersäure:
— Lösung von Kochsalz, Salmiak, Kali, Zinkvitriol, Kupfervitriol, Salpeter, Glaubersalz 0, Schwefelsäure +
gegen Schwefelsäure:
— Kochsalz, Salmiak, Kupfervitriol, Salpeter, Glaubersalz,
gegen Salzsäure:
— Kochsalz, Salmiak, Kali, Salpeter 0, Schwefelsäure.

Mit der zweitgenannten Frage haben sich zahlreiche Physiker, namentlich

[1]) Fechner, Pogg. Ann. 48, pag. 225. 1839.

WILD, BRANLY, L. SCHMIDT, PAALZOW, WORM MÜLLER[1]) beschäftigt und eine Reihe von Gesetzen aufgestellt, die jedoch selbst in dem beschränkten Bereiche ihrer Giltigkeit einzelne Ausnahmen erleiden. Es ordnen sich z. B. die meisten, aber nicht alle neutralen schwefelsauren Salze untereinander in eine Spannungsreihe ein, ähnliche Reihen kann man aus salpetersauren Salzen, den Haloidsalzen und den Chlormetallen bilden, und zwar stimmen die betreffenden Reihen meist mit denen der entsprechenden Metalle überein. Letzterer Umstand hat insofern noch ein besonderes Interesse, als man, freilich in nicht völlig einwurfsfreier Weise, Metalle, die man direkt nicht oder nur schwer untersuchen kann, auf Grund ihres Verhaltens in ihren Salzen auch in die Spannungsreihe der freien Metalle einordnen kann; man findet dabei etwa folgende Reihe:

+ *Mn* *Na* Zn Sn *Mg* *Ca* *K* Pb Fe Cu *Sr* *Ba* Ag.

Bei der Berührung zwischen Säuren und Alkalien wird stets die Säure positiv, das Alkali negativ; in der Mitte zwischen beiden steht das betreffende Salz, d. h. es wird negativ bei der Berührung mit der Säure, positiv mit dem Alkali, mit anderen Worten: es verhält sich gegen die Säure, wie das Alkali, das es enthält, gegen das Alkali, wie die Säure, die es enthält — ein Verhalten, das man leicht verständlich finden wird.

Was endlich die Gase und Dämpfe betrifft, so kann man diese, wie GROVE[2]) gezeigt hat, im Gegensatz zu den Flüssigkeiten, in eine Reihe ordnen, welcher die verschiedenartigsten untersuchten Gase angehören; noch mehr, in dieser Reihe nehmen auch die Metalle ganz bestimmte Plätze ein, und zwar nicht lauter verschiedene, sondern nur deren zwei, indem nämlich alle das Wasser zersetzenden Metalle, wie Zink, Blei u. s. w. an der Spitze, dagegen die Metalle, welche das Wasser für sich nicht zersetzen, z. B. Platin, Gold u. s. w. in der Mitte der Skala stehen. Diese selbst aber ist folgende:

Wasserzersetzende Metalle	Alkohol	Wasser nicht zersetzende Metalle	Superoxyde
Wasserstoff	Aether	Stickstoff	Jod
Kohlenoxyd	Oelbildendes Gas	Kohlensäure	Brom
Phosphor	Aetherische Oele	Stickoxyd	Chlor
Schwefel	Kampfer		

Messung der elektrischen Differenz. Wir kommen nun zum quantitativen Theil unserer Betrachtungen, d. h. zu Messungen der elektrischen Differenzen zwischen Metallen, zwischen Metallen und Flüssigkeiten und zwischen Flüssigkeiten. Aus der grossen Reihe älterer Bestimmungen dieser Art können hier nur sehr wenige herausgegriffen werden, was um so mehr genügen wird, als sich neuerdings die Erkenntniss Bahn gebrochen hat, dass alle diese Messungen in Folge mangelnder Elimination fremder Einflüsse mehr oder weniger ungenau ausgefallen sind. Jedoch dürfte es, wenigstens hinsichtlich der Metalle unter einander entschieden zu viel sein zu sagen, dass jene Zahlen überhaupt unbrauchbar seien. Nachdem schon VOLTA u. A. einige bezügliche Versuche ausgeführt hatten, war es R. KOHLRAUSCH[3]), welcher systematische Messungen von grösserer Zuverlässigkeit unternahm, und zwar an Metallen. Dieselben werden in Gestalt

[1]) WILD, POGG. Ann. 103, pag. 353. 1858. — BRANLY, Ann. scient. Ecole norm. (2) 2, pag. 227. — L. SCHMIDT, POGG. Ann. 109, pag. 106. 1860. — PAALZOW, POGG. Ann, Jubelbd., pag. 643. 1874. — WORM MÜLLER, In.-Diss. Leipz. 1869.

[2]) GROVE, a. a. O. (pag. 109).

[3]) R. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. 82, pag. 1. 1851; 88, pag. 465. 1853.

zweier Platten vertikal und parallel einander gegenüber gestellt und so montirt, dass man ihre Entfernung verändern, auf der Fussplatte des Apparates ablesen, sich von der Constanz derselben über die ganze Ausdehnung der Platten, d. h. von der Genauigkeit des Parallelismus überzeugen und ihn event. durch Drehung exakt herstellen kann. Man macht nun hintereinander drei Versuche bei genau gleichem Abstande der Platten, indem man die beiden Platten erstens durch einen einfachen Draht, zweitens durch Drähte und ein eingeschaltetes DANIELL-sches Element (s. w. u.), drittens in derselben Weise, aber mit umgekehrter Einschaltung des Elementes verbindet und in jedem dieser drei Fälle nach Aufhebung der betreffenden Verbindung und genügend weiter Entfernung der Platten den Ausschlag untersucht, den die eine der beiden Platten bei einem DELLMANN-schen Elektrometer hervorruft. Die Einschaltung des DANIELL'schen Elementes dient hierbei dazu, die Messungen auf ein bestimmtes, für alle Plattenpaare gleiches Maass zu reduciren, und man kann überdies die Versuche leicht derartig anordnen und wiederholen, dass die geringe Inconstanz jenes Elementes dabei keinen in Betracht kommenden Fehler erzeugt. Sind $\alpha\,\beta\,\gamma$ die drei Ausschläge, δV die Potentialdifferenz der beiden Metalle und D die elektromotorische Kraft des DANIELL'schen Elementes, so erhält man:

$$\delta V = 2\frac{\alpha}{\beta+\gamma} D,$$

und zur Controlle dient die Beziehung

$$2\alpha = \beta - \gamma;$$

führt man jetzt dieselbe Versuchsreihe mit einer anderen Combination zweier Metalle aus, so erhält man eine analoge Gleichung, kann D eliminiren und alle Potentialdifferenzen durch eine bestimmte, z. B. die zwischen Zink und Kupfer gleich 100 gesetzt, ausdrücken. Die von KOHLRAUSCH an sorgfältig gereinigten Metallen erhaltenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle angegeben; bei den Combinationen aus Eisen und einem zweiten Metall sind ausser den beobachteten auch diejenigen Zahlen hinzugefügt, welche sich durch Differenzenbildung aus den Zahlen für Zink und ein zweites Metall ergeben.

Metalle	δV	Metalle	δV beob.	δV ber.
Zink — Kupfer	100	Eisen — Kupfer . .	32	25
Zink — Gold	115	Eisen — Platin . . .	32	32
Zink — Silber	109	Eisen — Gold . . .	40	38
Zink — Platin	123	Eisen — Silber . . .	30	31
Zink — Eisen	75			

Die Uebereinstimmung ist, wie man sieht, bis auf den Fall Eisen—Kupfer eine sehr befriedigende. Die Metalle verhalten sich also in der That so, wie es oben hypothetisch dargestellt wurde, d. h. man darf ihre elektrischen Differenzen nach Belieben addiren und subtrahiren; man nennt dieses Gesetz häufig das VOLTA'sche Spannungsgesetz.

Die Messungen von HANKEL[1]) wurden in ähnlicher Weise ausgeführt, nur standen die Platten sich horizontal gegenüber, die Einschaltung eines Elementes ist umgangen, die Messung erfolgt mittelst eines HANKEL'schen Goldblattelektrometers, die sinnreichen Einzelheiten des Verfahrens lassen sich in Kürze nicht wiedergeben. Die Resultate sind folgende. Zunächst ergeben sich für Zink in Verbindung mit 14 anderen Metallen die diesen letzteren beigeschriebenen Differenzen:

[1]) HANKEL, Abh. Sächs. Ges. (6), pag. 1 (1861); u. 7, pag. 585 (1865); auch POGG. Ann. 115, pag. 57 u. 126, pag. 286.

Aluminium . .	— 25		Wismuth	72		Palladium . . .	115
Zinn	+ 23		Quecksilber . .	81		Silber	118
Cadmium . . .	24		Eisen	84		Kohle	122
Blei	44		Kupfer	100		Platin	123
Antimon . . .	69		Gold	110			

Sodann kann man hieraus die Spannungsreihe quantitativ darstellen:

Al		Zn		Sn		Cd		Pb		Sb		Bi		Hg
	25		23		1		20		25		3		9	

Hg		Fe		Cu		Au		Pd		Ag		C		Pt
	3		16		10		5		3		4		1	

Endlich kann man hieraus, indem man Kupfer gleich 100, also Zink gleich 200 setzt, die specifischen Erregungsconstanten der Stoffe berechnen. Die auf diese Weise sich ergebenden Zahlen sind in folgender Tabelle zusammengestellt, und zwar nicht bloss für frische, sondern auch für solche Metalle, welche kürzere oder längere Zeit, nachdem sie gefeilt oder polirt worden waren, der Luft ausgesetzt waren; die Veränderungen, welche die Zahlen dabei erfahren, sind hiernach nicht unbeträchtliche, am stärksten sind sie bei Aluminium und Quecksilber, am geringsten bei Silber und Gold, bei der nichtmetallischen Kohle fehlt sie ganz.

Metall	frisch	nach 7 Tagen	nach 2 Monaten	Differenz
Aluminium	225	165	140	85
Zink	200	—	157	43
Zinn	177	164	152	25
Cadmium	175	164	139	36
Blei	156	135	151	21
Antimon	131	121	113	18
Wismuth	128	110	106	22
Neusilber	125	—	105	20
Messing	122	—	—	—
Quecksilber . . .	119	60	—	59
Eisen	116	100	95	21
Stahl	112	—	93	19
Kupfer	100	86	—	14
Gold	90	81	—	9
Palladium	85	—	—	—
Silber	82	70	82	12
Kohle	78	78	—	0
Platin	77	—	—	—

Einen etwas andern Gang verfolgt die Methode von AYRTON und PERRY[1]). Ueber jede der beiden horizontal und getrennt neben einander liegenden Platten wird eine isolirte Hilfsplatte aus Messing gebracht und mit je einem der Quadranten eines Elektrometers verbunden, dessen Nadel auf hohem Potential gehalten wird. Verbindet man die unteren Platten leitend mit einander und ebenso die oberen miteinander, so erhält man die Nulllage der Nadel; unterbricht man jetzt die Verbindung zwischen den oberen und dreht das System der unteren so, dass die Plattenpaare umgekehrt übereinander zu liegen kommen, so erhält man eine der gesuchten Potentialdifferenz proportionale Ablenkung der Nadel. Auf diese Weise wurden die folgenden Differenzen gefunden; bezogen sind die-

[1]) AYRTON und PERRY, Proc. R. Soc. 27, pag. 196. 1878. — Trans. R. Soc. 1880, pag. 1.

selben nicht, wie bei HANKEL, auf die Combination Zink — Kupfer = 100, sondern auf die absolute elektromagnetische Einheit, d. h. auf diejenige Potentialdifferenz, welche in einem 1 *cm* langen Leiter im magnetischen Felde von der Intensität 1 bei einer Geschwindigkeit der inducirenden Bewegung von 1 *cm*/1 *sec* inducirt werden würde; oder vielmehr, da diese Grösse ausserordentlich klein ist, auf das 100000000fache derselben als Einheit — eine Grösse, die man bekanntlich als Volt bezeichnet (s. hierüber w. u.).

Elektrische Differenzen in Volts.

	C	Pt	Cu	Messing	Fe	Sn	Pb	Zn	Zn amalg.
C	0	0·113	0·370	0·414	0·485	0·795	0·858	1·096	1·208
Pt		0	0·238	0·287	0·369	0.690	0·771	0·981	1·125
Cu			0	0·087	0·146	0·456	0·542	0·750	0·894
Messing				0	0·064	0·372	0·472	0·679	0·822
Fe					0	0·313	0·401	0·600	0·744
Sn						0	0·099	0·281	0·463
Pb							0	0·210	0·357
Zn								0	0·144
Zn amalg. . . .									0

Messungen mit dem Plattenelektrometer und eigenthümlicher Versuchsanordnung hat EDELMANN[1]) angestellt; seine Zahlen weichen aber von allen sonst gefundenen sehr erheblich ab (Cu - Zn = 0·493; Cu - Fe = 0·333; Fe - Zn = 0·175, bezogen auf das DANIELL'sche Element).

Von PELLAT rühren zwei gänzlich verschiedene Methoden her. Die eine[2]) ist eine Modification der Methode von KOHLRAUSCH, indem statt der festen elektromotorischen Kraft, nämlich des DANIELL'schen Elementes, eine veränderliche, nämlich ein stromdurchflossener Draht mit beweglichem Contakt eingeschaltet und dieser Contakt so regulirt wird, dass gerade Compensation zwischen der Contaktdifferenz der Platten und der Potentialdifferenz an den Enden des Drahtes eintritt; man hat also jedes Mal nur einen einzigen Versuch auszuführen und geniesst alle Vortheile einer Nullmethode, insbesondere die Unabhängigkeit von der Graduirung des Elektrometers und die Ueberflüssigkeit der Messung des Plattenabstandes. Von den Resultaten seien die folgenden Zahlen angeführt, welche die Differenzen verschiedener Metalle gegen Gold, also (durch ihre Differenzen) auch ersterer unter einander in Volts darstellen und zwar einmal in kaum gehärtetem, das andere Mal in dem durch Reiben mit Schmirgelpapier gehärteten Zustand; in letzterem sind, wie man sieht, die Zahlen stets, und zwar zum Theil recht beträchtlich, grösser. Ausserdem sei darauf hingewiesen, wie klein die Kräfte zwischen den drei edlen Metallen sind.

Differenzen gegen Gold.

	Zn	Pb	Sn	Sb	Ni	Bi	Stahl
weich . .	0·85	0·70	0·60	0·44	0·38	0·36	0·29
hart . . .	1·08	0·77	0·73	0·49	0·45	0·48	0·44

	Fe	Messing	Cu	Pt	Au	Ag
weich . .	0·29	0·29	0·14	— 0·03	— 0·04	— 0·06
hart . . .	0·38	0·37	0·22	+ 0·06	+ 0·07	+ 0·04.

[1]) EDELMANN, Rep. der Phys. 16, pag. 466. 1880.

[2]) PELLAT, Compt. rend. 90, pag. 990. 1880; J. de Phys. 9, pag. 145. 1880; und 10, pag. 68. 1881; Thèse de docteur, Paris 1881.

Differenzen unter einander (in $\frac{1}{100}$ Volts).

a) der weichen Metalle.

	Pb	Sn	Sb	Ni	Bi	Stahl	Fe	Messing	Cu	Pt	Au	Ag
Zn	15	25	41	47	49	56	56	56	71	88	89	91
Pb	0	10	26	32	34	41	41	41	56	73	74	76
Sn	—	0	16	22	24	31	31	31	46	63	64	66
Sb	—	—	0	6	8	15	15	15	30	47	48	50
Ni	—	—	—	0	2	9	9	9	24	41	42	44
Bi	—	—	—	—	0	7	7	7	22	39	40	42
Stahl . . .	—	—	—	—	—	0	0	0	15	32	33	35
Fe	—	—	—	—	—	—	0	0	15	32	33	35
Messing . .	—	—	—	—	—	—	—	0	15	32	33	35
Cu	—	—	—	—	—	—	—	—	0	17	18	20
Pt	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	1	3
Au	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	2
Ag	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0

b) der harten Metalle.

	Pb	Sn	Sb	Ni	Bi	Stahl	Fe	Messing	Cu	Pt	Au	Ag
Zn	31	35	59	63	60	64	70	71	86	102	101	104
Pb	0	4	28	32	29	33	39	40	55	71	70	73
Sn	—	0	24	28	25	29	35	36	51	67	66	69
Sb	—	—	0	4	1	5	11	12	27	43	42	45
Ni	—	—	—	0	—3	1	7	8	23	39	38	41
Bi	—	—	—	—	0	4	10	11	26	32	41	44
Stahl . . .	—	—	—	—	—	0	6	7	22	38	37	40
Fe	—	—	—	—	—	—	0	1	16	32	31	34
Messing . .	—	—	—	—	—	—	—	0	15	31	30	33
Cu	—	—	—	—	—	—	—	—	0	16	15	18
Pt	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—1	2
Au	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	3
Ag	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0

Bei dieser Methode misst man ebenso wie bei allen früheren die scheinbare Potentialdifferenz der Metalle, nicht die wahre, und zwar einmal wegen der durch die mechanische Behandlung gebildeten Oberflächenschichten und zweitens wegen der in den Beobachtungen mit enthaltenen Wirkungen zwischen den Metallen und den sie umgebenden Gashüllen. In der That sind Härtung (s. o.), Temperaturerhöhung (Kupfer, Eisen, Zink werden positiver) und Aenderung des Gasdrucks von nicht unbeträchtlichem Einfluss auf die Erscheinung; bei Abnahme des Drucks nimmt in allen Gasen die Differenz zu, am stärksten beim Sauerstoff. Da alle diese Einflüsse sich in verwickelter Weise combiniren, darf man die obigen Zahlen, wenigstens bis auf weitere Bestätigung (s. u.), nur als Annäherungen betrachten.

Pellat hat daher, um die wahre elektrische Differenz zwischen Metallen zu ermitteln, kürzlich eine neue Methode[1]) ersonnen. Die Idee dieser Methode besteht in einer »Dehnung« der elektrischen Doppelschicht an der Grenze eines flüssigen Metalls und einer flüssigen Säure; es wird zunächst die Wirkung

[1]) Pellat, Compt. rend. 104, pag. 1099. 1887.

zwischen Quecksilber und angesäuertem Wasser zu 0·97 Volts, alsdann die zwischen flüssigem Zinkamalgam und saurem Wasser zu — 0·02, endlich die zwischen Zinkamalgam und Quecksilber, beide in saurem Wasser, zu 1·44 ermittelt, und hieraus ergiebt sich durch Subtraktion die Differenz zwischen Quecksilber und Zinkamalgam zu 0·49 Volts. Leider ist die Methode in dieser Form auf flüssige Metalle beschränkt.

Auch die von allen übrigen abweichende Methode von HALLWACHS[1]) hat den Vorzug, dass ein Condensator ganz vermieden worden ist. Es wird ein Quadrant-Elektrometer benutzt, welches gestattet, die Potentialdifferenz zwischen Nadel und Quadrant direkt zu messen; bringt man nun Nadeln aus verschiedenen Metallen hinein, so erhält man indirekt und mit Hilfe einiger Correktionen auch die Differenzen zwischen diesen Metallen. Auf diese Weise fand sich in Volts

Zn-Cu	Cu-Ag	Zn-Pt
0·843	0·178	1·06.

Mit den Zahlen der ersten PELLAT'schen Arbeit, die dadurch erhöhten Werth erlangen, stimmen diese Zahlen sehr gut überein, von denjenigen von KOHLRAUSCH, GERLAND und HANKEL weichen sie einigermaassen ab. Die Metalle sind dabei in frischem Zustande gedacht; wie stark sich mit der Zeit die Wirkung ändert, lehren folgende Zahlen, welche die Differenzen gegen den Quadranten bedeuten:

Kupfer . . .	— 0·018,	18 Stunden später	— 0·056
Zink	+ 0·825,	4 „ „	+ 0·755
Silber	— 0·196,	15 „ „	— 0·218
Aluminium . .	+ 0·937,	nimmt sehr stark ab und ist daher oben nicht mit berücksichtigt,	
Platin	— 0·238,	ziemlich constant.	

Abgesehen hiervon, d. h. für einen bestimmt definirten Zustand der Metalle, scheint die Methode von HALLWACHS grosse Genauigkeit zu haben.

Man sehe über die Kräfte zwischen Metallen auch w. u. in dem Abschnitt über Tropfelectroden.

Die elektromotorische Contaktkraft zwischen einem festen Körper und einer Flüssigkeit — für deren quantitative Bestimmung die oben erwähnten Bedenken in erhöhtem Maasse gelten — ist ebenfalls von HANKEL[2]) einerseits und von AYRTON und PERRY[3]) andererseits gemessen worden; ältere Versuche von PÉCLET unterliegen zu schwer wiegenden Einwänden, als dass den gewonnenen Zahlen eine bestimmte Bedeutung beizulegen wäre. Bei HANKEL befindet sich die Flüssigkeit in einem zweischenkligen Gefäss, dessen Enden cylinder- resp. trichterförmig erweitert sind; in den Cylinder taucht das zu prüfende Metall, der flüssigen Oberfläche im Trichter steht eine Kupferplatte dicht gegenüber. Man verbindet das Metall einerseits mit der Erde, andererseits mit der Kupferplatte, hebt diese Verbindungen wieder auf und verbindet die Platte mit dem Elektrometer. Macht man schliesslich einen analogen Versuch nach Entfernung der Flüssigkeit, so erhält man in der Differenz beider Messungen ein Maass der gesuchten Grösse. AYRTON und PERRY passten ihre

1) HALLWACHS, WIED. Ann. 29, pag. 1. 1886.

2) HANKEL, Abh. Sächs. Ges. 7, pag. 585. 1865; auch POGG. Ann. 126, pag. 286.

3) AYRTON u. PERRY, a. a. O.

Methode für Metalle (s. o.) dem vorliegenden Falle an. Für Wasser hat auch GERLAND[1]) nach einer Modification des KOHLRAUSCH'schen Verfahrens Bestimmungen gemacht. Dass die Resultate dieser verschiedenen Beobachter nur theilweise übereinstimmen, erklärt sich theils aus den Veränderungen der Metalle in Luft und Flüssigkeiten, theils aus den Dämpfen der untersuchten Flüssigkeit, die sich auf den Condensatorplatten niederschlagen. Es seien daher nur einige der Zahlen angeführt[2]).

Elektrische Differenz zwischen Metallen und Wasser nach HANKEL.
(Zink-Kupfer = 100.)

Metall	Beim Eintauchen	Nach 10 bis 30 Minuten	Der Luft ausgesetzt	Nach dem Eintauchen getrocknet
Kupfer	+ 9	— 8	+ 9 bis — 8	— 14 bis — 8
Platin	+ 14	— 16		0 „ + 11
Silber	+ 8	— 7		— 7
Gold	+ 10	— 16	— 19	— 19
Palladium	+ 3 bis 7	— 23	— 9	— 9
Neusilber	+ 8	— 21	— 11 bis — 24	— 39 bis — 25
Messing	+ 8	— 28	— 11 „ — 26	— 40 „ — 28
Eisen	+ 9	+ 27	— 10 „ + 15	— 23 „ + 19
Wismuth	— 3	— 20	— 18 „ — 21	— 25 „ — 22
Antimon	+ 3	— 6	— 1 „ — 4	— 6 „ — 1
Zinn, polirt	+ 4	— 15	— 9 „ — 22	— 29 „ — 40
Blei	— 6	— 8	— 15 „ — 19	— 15 „ — 19
Zink polirt	— 16	— 26 bis — 20	— 32 „ — 23	— 45 „ — 22
„ amalg.	— 6	— 23 „ — 18		
Aluminium	— 25	— 74	— 65 „ — 74	— 78 „ — 87
Gaskohle	— 24	— 16	— 20 „ — 5	
Quecksilber	— 6	— 30		

Wie sehr die Zahlen der ersten Reihe von denen abweichen, welche das VOLTA'sche Spannungsgesetz fordern würde, zeigen folgende Beispiele:

Zink-Wasser + Wasser-Kupfer = — 25 Zink-Kupfer = 100
Zink-Wasser + Wasser-Gold = — 26 Zink-Gold = 110
Zink-Wasser + Wasser-Silber = — 24 Zink-Silber = 118
Zink-Wasser + Wasser-Platin = — 30 Zink-Platin = 123.

Ferner dürfte den Endzahlen der dritten Reihe die Bedeutung beizulegen sein, dass sie für die an der Luft entstandenen Oxydschichten in Berührung mit Wasser gelten, wobei jedoch zu beachten ist, dass sie ausserdem noch die Wirkung zwischen Metall und Oxyd enthalten. Letztere kann man nun aus den Differenzen der Zahlen in der früheren HANKEL'schen Tabelle (pag. 118) entnehmen, und erhält dann beispielsweise folgende Differenzen zwischen Metalloxyd und Wasser:

Kupfer + 7, Wismuth + 4, Antimon + 12,
Blei + 14, Zink + 11, Aluminium + 11.

Die Messungen von AYRTON und PERRY beziehen sich ausser auf Wasser auch auf andere Flüssigkeiten; die folgenden Zahlen bedeuten Volts.

[1]) GERLAND, POGG. Ann. 133, pag. 513. 1868.
[2]) Eine neuere Methode s. w. u. bei der Betrachtung der Kräfte zwischen Flüssigkeiten.

Elektrische Differenz zwischen Metallen und Flüssigkeiten nach AYRTON und PERRY (in Volts).

Flüssigkeit	C	Cu	Fe	Pb	Pt	Sn	Zn	Zn, am.	Messing
H_2O, destillirt .	0·01 b. 0·17	0·269 b. 0·100	0·148	0·171	0·285 b. 0·345	0·177	−0·105 bis +0·156	0·100	0·231
Hg	0·092	0·308	0·502		0·156				
Alaun, conc. (17°)		−0·127	−0·653	−0·139	+0·246	−0·225	−0·536		−0·014
$CuSO_4$ „ (15°)		0·070							
NaCl, spec. Gew. 1·18 (21°) . .		−0·475	−0·605	−0·267	−0·856	−0·334	−0·565		−0·435
NH_4Cl, conc. (16°)		−0·396	−0·652	−0·189	−0·057	−0·364	−0·637		−0·348
$ZnSO_4$ „ (15°)							−0·430	−0·284	
H_2SO_4 „ . .	0·55 b. 0·85	1·113		0·72 b. 1·25	1·60 b. 1·30			0·85	
HNO_3 „ . .					0·672				

Die angeführten Zahlen von HANKEL einerseits, AYRTON und PERRY andererseits stimmen, wie eine Vergleichung zeigt, quantitativ nur zum kleinsten Theil und selbst dem Vorzeichen nach nicht durchweg überein, und Aehnliches gilt von den Zahlen anderer, älterer und neuerer Beobachter. Das Einzige, was man mit ziemlicher Sicherheit aus den Tabellen entnehmen kann, ist dies, dass die elektromotorische Kraft zwischen Metall und Flüssigkeit nicht, wie man anfangs glaubte, sehr klein im Vergleich zu derjenigen zwischen Metallen, dass sie aber andererseits auch nicht so gross ist, wie z. B. R. KOHLRAUSCH fand; bei Wasser bewegt sie sich für die verschiedenen Metalle zwischen $\frac{1}{30}$ und $\frac{1}{3}$ der Kraft Zink-Kupfer, bei anderen Flüssigkeiten ist sie theilweise beträchtlich grösser und erreicht z. B. bei Kupfer und Schwefelsäure das $1\frac{1}{2}$fache, bei Platin und Schwefelsäure sogar das Doppelte jener Kraft.

Aus den Spannungen zwischen Metall und Flüssigkeit kann man schliesslich diejenigen zweier verschiedener Metalle in einer und derselben Flüssigkeit (s. o.) berechnen, und zwar, wenn die anderen Enden der beiden Metalle von einander isolirt sind, durch Addition der beiden Wirkungen Metall 1 mit Flüssigkeit und Flüssigkeit mit Metall 2, wenn dagegen die anderen Enden der Metalle mit einander verbunden sind, durch weitere Hinzufügung der Wirkung zwischen beiden Metallen. Man kann hiernach im Grossen und Ganzen überblicken, wie stark diese Wirkungen sein werden. Die elektromotorische Kraft getrennter Metalle in einer Flüssigkeit wird nämlich meist klein sein, da sie die Summe zweier kleinen Glieder ist, die überdies häufig noch entgegengesetztes Zeichen haben; dagegen werden Metalle, die ausser durch die Flüssigkeit auch direkt zusammenhängen, eine meist beträchtliche Kraft entwickeln, da hier noch ein drittes, relativ beträchtliches Glied hinzukommt, und zwar eines, welches meist mit dem grösseren der beiden anderen das Vorzeichen gemeinsam hat. So würden z. B. Kupfer und Zink in Wasser bei offener Anordnung die elektromotorische Kraft $-16-9$, also -25 (Zink-Kupfer $= 100$) dagegen bei geschlossener Anordnung die Wirkung $-16-9+100$, also $+75$ ergeben, d. h. die Wirkung ist im zweiten Falle entgegengesetzt und dreimal so gross wie im ersten; ebenso würde die Kraft zwischen denselben Metallen in Zinkvitriol im offenen Zustande $\frac{1}{4}$, im geschlossenen 1 Volt, also das 4fache betragen. Derartige Berechnungen können jedoch zu irgendwie genauen Ergebnissen nicht führen, da die dabei zu benutzenden Zahlen, wie gesagt, schon bedeutende

Fehler enthalten, und diese bei der Bildung von Differenzen sich natürlich noch ganz wesentlich steigern. Es ist daher weit vorzuziehen, die Kräfte von Metallen in Flüssigkeiten direkt experimentell zu messen; die bezüglichen Methoden und Ergebnisse werden an einer späteren Stelle, wohin sie ihrer praktischen Wichtigkeit wegen gehören, angeführt werden.

Die elektrische Differenz zwischen zwei sich berührenden Flüssigkeiten ist u. A. von Wild[1]), Branly[2]), Ayrton und Perry[3]), von letzteren nach der schon mehrfach erwähnten, entsprechend modificirten Methode, gemessen worden. Die Versuche sind jedoch aus den erwähnten Gründen hier ganz besondert heikel, und die bei der gewöhnlichen Anordnung grossentheils gar nicht vermeidlichen Fehlerquellen (Abstand der Condensatoren, Dampfcondensation, Fortführung zum Messapparat, Einfluss fremder elektrischer Ladungen u. s. w.) so zahlreich, dass die Resultate auch nicht annähernd übereinstimmen und die Mittheilung von Zahlen nicht angezeigt erscheint.

Erst in neuester Zeit ist es mit Hilfe eines Kunstgriffs gelungen, einwandsfreie Versuchsanordnungen zu treffen. Insbesondere sind hier die Arbeiten von Bichat und Blondlot, Ostwald, Exner und Tuma, sowie von Paschen zu nennen, durch welch Letzteren die Frage zu einem gewissen Abschluss gebracht worden ist. Man kann die Methode als diejenige der Tropfelektroden resp. Strahlelektroden bezeichnen[4]). In gewissem Sinne kann sie auch dienen, um Combinationen zwischen Metallen und Flüssigkeiten sowie indirekt zwischen Metallen zu prüfen. Als Messapparat dient meist ein Capillar-Elektrometer, dessen Wirkungsweise später betrachtet werden wird (s. auch Art. »Elektrometrie«).

Bei Bichat und Blondlot enthalten die Gefässe A und B die Flüssigkeit F_1, ebenso auch ein Heber, der A mit dem Gefäss C verbindet; C dagegen enthält die andere Flüssigkeit F_2. Die Flüssigkeiten in B und C stehen durch Heber mit zwei Flaschen, welche die entsprechenden Flüssigkeiten enthalten, in Verbindung; aus der einen Flasche fliesst F_1, aus der anderen F_2 innerhalb eines weiten Gefässes herab, und zwar jene continuirlich an der inneren Wandung, diese in einem sich in Tropfen auflösenden Strahl in der Mitte. Hierdurch wird erreicht, dass F_1 in B und F_2 in C keine elektrische Differenz haben, d. h. dass man für die Flüssigkeit F_2 in C die F_1 in B substituiren und letztere nunmehr mit der identischen Flüssigkeit F_1 in A vergleichen kann; man braucht nur A und B durch Drähte mit dem Elektrometer zu verbinden, um die elektrische Differenz F_1-F_2, von allen Fehlerquellen losgelöst, zu erhalten. Die Methode ist principiell einwurfsfrei, liefert aber aus verschiedenen Gründen nicht besonders genaue Resultate. Beispielsweise sei angeführt, dass gegen eine Lösung von schwefelsaurem Natron mit 4 Gew. Proc. Salz folgende Differenzen in Volts bestehen:

---

[1]) Wild, Pogg. Ann. 103, pag. 353. 1858.

[2]) Branly, Ann. scient. Ecole norm. (2) 2, pag. 227.

[3]) Ayrton u. Perry, s. o.

[4]) Die erste Idee eines Tropfapparates, freilich in ganz anderer Form und zu anderem Zwecke, von dem aber doch Bichat und Blondlot bei ihrer Methodik ausgegangen sind, rührt wohl von W. Thomson her: Phil. Mag. (4) 17, pag. 312. 1859. — Bichat und Blondlot, Compt. rend. 90, pag. 1202 u. 1293. 1883; Journ. de phys. (2) 2, pag. 533. 1883. — Ostwald, Z. phys. Chem. 1, pag. 583. 1887. — Exner u. Tuma, Wien. Ber. 97 (2), pag. 917. 1888. — Paschen, Wied. Ann. 41, pag. 42. 1890.

Ausserdem zahlreiche discutirende und polemische Abhandlungen der genannten Autoren.

Schwefelsäure ($\frac{1}{10}$ Vol.)	— 0·146	Kalilauge (1:5)	+ 0·052
Gewöhnliche Salpetersäure	— 0·677	„ (3:5)	+ 0·154
„ „ reine Salzsäure	— 0·575.		

Säuren und Alkalien verhalten sich also entgegengesetzt. Ferner giebt Salpetersäure mit Schwefelsäure ($\frac{1}{10}$ Vol.) die Zahl — 0·544.

Ostwald geht von der v. Helmholtz'schen Theorie[1]) aus, nach der eine schnell abtropfende, sonst isolirte, durch die tropfende Spitze mit einer Flüssigkeit in Berührung stehende Quecksilbermasse mit dieser gleiches Potential haben muss, und betrachtet somit eine tropfende Quecksilbermasse als eine fehlerfreie Verbindung von zu untersuchenden Flüssigkeiten mit dem Elektrometer. Hiernach ergiebt sich das Wesentliche der Versuchsanordnung von selbst. Natürlich prüfte Ostwald zunächst die theoretische Grundlage, resp. suchte durch Abänderung der Verhältnisse die Bedingungen auf, unter denen die gemachte Annahme giltig ist. Er glaubte hierbei freilich mit Hilfe gewisser, aus den Vorversuchen abzuleitender Correctionen, in der That zu einem befriedigenden Ziele gelangt zu sein und hat zahlreiche Messungen für Metalle und Flüssigkeiten mitgetheilt. Nachdem jedoch schon Exner und Tuma behauptet hatten, dass bei Ostwald die Anwendung des Helmholtz'schen Satzes eine irrthümliche sei, dass nämlich bei direktem Eintauchen der Tropfelektrode in die Flüssigkeit an dieser Stelle eine besondere und beträchtliche Differenz aufträte — eine Bemerkung, die sich auch auf die ähnlichen Messungen von Moser[2]) und Miesler[3]) bezieht — hat Paschen gezeigt, dass hierin ein durch Correctionen gar nicht mit irgend welcher Zuverlässigkeit zu eliminirender Fehler der Methode liegt und zugleich den richtigen Weg angegeben, indem er die Tropfelektroden durch Strahlelektroden ersetzte.

Paschen stellt sich die Aufgabe, dafür zu sorgen, dass jeder Quecksilbertropfen nur so kurze Zeit gleichzeitig noch mit der Elektrode, (d. h. der zusammenhängenden Quecksilbermasse und dem sie enthaltenden Gefäss) und schon mit der Flüssigkeit in Berührung steht, dass er sich in dieser Zeit noch nicht laden kann. Die Lösung der Aufgabe gelingt, indem bei einer systematischen Reihe von Versuchen die Einstellung des Apparates so variirt wird, dass die Oberfläche der Flüssigkeit das Quecksilbersystem an verschiedenen Stellen durchschneidet. Trifft sie die Spitze des Gefässes selbst (Ostwald's Anordnung), findet also der Ausfluss in der Flüssigkeit statt, so erhält man einen relativ kleinen und von der Beschaffenheit der Elektrode abhängigen Ausschlag des Elektrometers; trifft die Oberfläche andererseits die bereits diskreten Tropfen, so ist die Leitung unterbrochen und das Elektrometer zeigt gar keinen Ausschlag. Dazwischen aber giebt es eine Stellung, bei welcher das Elektrometer einen besonders grossen Ausschlag ergiebt, die Stellung nämlich, bei welcher das Quecksilber die Oberfläche der Flüssigkeit gerade in dem Punkte trifft, wo der stetige Strahl sich in Tropfen auflöst; und dieser Ausschlag ist unabhängig von der Elektrode — ein Beweis, dass keine vorzeitige Ladung eintritt — falls nur die Geschwindigkeit, also der Druck einen gewissen, übrigens sehr

---

[1]) v. Helmholtz, Wiss. Abh. 1, pag. 934 (1882).

[2]) Moser, Wien. Anz. 1887, pag. 232. Dagegen Ostwald, Zeitschr. phys. Chem. 2, pag. 101 u. 155. 1888. Replik v. Moser, Compt. rend. 108, pag. 231. 1889. Ostwald, ebenda, pag. 401. Siehe hierüber auch Paschen, a. a. O. pag. 43, sowie Pellat, Journ. de phys. (2) 7, pag. 557. 1888.

[3]) Miesler, Wien. Ber. 96 (2), pag. 984 u. 1321. 1887—88.



mässigen Werth übersteigt (bei OSTWALD war er so klein, dass das Quecksilber unmittelbar aus der Oeffnung in Staubform austrat). Wesentlich für die Messungen ist, von Einzelheiten abgesehen, die gute Isolation der Theile des Apparats, die Reinheit des Quecksilbers und erschütterungsfreie Aufstellung.

Die Methode PASCHEN's lässt folgende Anwendungen zu:

1) Zur Messung der elektrischen Differenz zwischen Quecksilber und flüssigen Leitern der zweiten Klasse;

2) zwischen genügend leichtflüssigen Amalgamen und Flüssigkeiten[1]), an die Stelle des Quecksilberstrahls tritt einfach der Amalgamstrahl, die Einstellungen und Beobachtungen sind aber viel schwieriger;

3) zwischen zwei Flüssigkeiten, und zwar genauer als nach BICHAT und BLONDLOT; es werden zwei Quecksilberstrahlen angewendet, zunächst über eine und dieselbe Flüssigkeit gebracht, so justirt, dass sie gegen einander keinen Ausschlag geben und schliesslich unter den einen die eine, unter den anderen die andere der zu prüfenden Flüssigkeiten gebracht. Die Methode ist für einige Flüssigkeiten so empfindlich, dass sie auch die Differenzen zwischen verschiedenen Concentrationen einer und derselben Flüssigkeit zu ermitteln gestattet.

4) Dagegen erhält man die elektrische Differenz zwischen einem festen Metall und einer Flüssigkeit, indem man in letztere gleichzeitig ersteres eintauchen und eine Strahlelektrode abtropfen lässt, nicht explicite, sondern nur die Summe: Metall-Flüssigkeit + Quecksilber-Metall, deren zweites Glied allerdings, wie es scheint, in vielen Fällen mehr oder weniger klein gegen das erste ist. Auch ist es ein günstiger Umstand, dass zahlreiche der oben erwähnten Amalgame selbst bei geringem Metallgehalt, bei dem sie noch hinreichend leichtflüssig sind, schon nahezu wie die reinen Metalle sich verhalten.

Um explicite die Differenz zwischen Metallen und Flüssigkeiten zu bestimmen, lässt GOURÉE DE VILLEMONTÉE[2]) die betreffende Flüssigkeit selbst ausfliessen und trifft die übrige Anordnung so, dass keine fremden Differenzen in die Beobachtung eingehen.

Auf ähnliche Weise hat dann derselbe Autor auch die Potentialdifferenzen zwischen verschiedenen Flüssigkeiten untersucht[3]).

Endlich ist auch an dieser Stelle noch PELLAT[4]) anzuführen mit einer Arbeit über die Potentialdifferenzen zwischen Metallen und ihren eigenen Salzen.

Einige Ergebnisse PASCHEN's sind folgende (Einheit: DANIELL'sches Element):

+ Hg gegen HCl —

Spec. Gew.	1·010 (18°)	1·015 (18°)	1·038 (17°)	1·082 (16°)	1·121 (19°)
Elektr. Differenz	0·511	0·515	0·520	0·548	0·578

+ Hg gegen H_2SO_4 —

Spec. Gew.	1·006 (18°)	1·105 (16°)	1·123 (17°)	1·170 (16°)
Elektr. Differenz	0·6958	0·7915	0·8156	0·8592
Spec. Gew.	1·190 (20°)	1·297 (25°)	1·580 (30°)	1·846
Elektr. Differenz	0·871	0·950	1·141	1·341.

Je concentrirter die Flüssigkeit, desto grösser ist also die elektrische Differenz. Wie bei Salzsäure und Schwefelsäure, so ist auch gegen die übrigen Flüssig-

[1]) PASCHEN, WIED. Ann. 41, pag. 186. 1890.

[2]) GOURÉE DE VILLEMONTÉE, Journ. de phys. (2) 9, pag. 65. 1890.

[3]) GOURÉE DE VILLEMONTÉE, Journ. de phys. (2) 9, pag. 326. 1890.

[4]) PELLAT, Compt. rend. 108, pag. 667. 1889.

keiten Quecksilber positiv; nur gegen Cyankaliumlösung ist es negativ. Als Beispiel zweier anderen Flüssigkeiten sei die Combination — Zinkvitriol - Kupfervitriol + angeführt; direkt ergab sich hierfür die Zahl 0·431; indirekt, nämlich als Differenzen zweier complicirterer Combinationen, für die sich aber die Versuche sicherer ausführen lassen, ergaben sich die Zahlen 0·4508 und 0·4498. Von Amalgamen wurde bisher nur Zinkamalgam, das gut flüssig herzustellen ist und doch schon dem Zink selbst elektrisch nahe steht, untersucht und, in dem dem Zink selbst elektrisch ähnlichsten Zustande gegen Zinkvitriol negativ (0·29 bis 0·34), bei abnehmendem Zinkgehalt immer schwächer negativ und schliesslich sogar positiv, gegen Quecksilber positiv (0·14 bis 0·16) gefunden[1]). Endlich bezieht sich die folgende Tabelle auf verschiedene Concentrationen einer und derselben Lösung; die 1. Spalte enthält die gelöste Substanz, die 2. und 3. die Charakteristik der Lösung, die 4. die elektrische Differenz der zweiten gegen die erste Lösung in Volts, die 5. die hieraus berechnete elektrische Differenz für 1 *gr* Concentrationsunterschied, die letzte Spalte die relativen elektrischen Differenzen zwischen zwei Lösungen, deren Concentrationen sich um dieselbe Molekelnzahl unterscheiden. Wie man sieht, wird fast immer die schwächere Lösung positiv, die stärkere negativ.

Lösung	Spec. Gew.	*gr* in 100 *ccm* H_2O	II—I	$\frac{II-I}{\Delta}$	$m\frac{II-I}{\Delta}$
$ZnSO_4$	1·436 1·034	50·6 3·4	0·0386	0·000819	0·132
	1·406 1·054	45·6 5·7	0·0323	0·000810	0·131
	1·406 1·163	45·6 17·1	0·0183	0·000643	0·104
	1·163 1·057	17·1 5·8	0·0080	0·000703	0·114
$CuSO_4$	1·167 1·026	18·3 2·6	— 0·0594	— 0·00378	— 0·602
$Pb(C_2H_3O_2)_2$	1·238 1·032	3·78 4·5	— 0·0782	— 0·00235	— 0·762
KCl	1·168 1·016	32·5 2·6	0·0921	0·00308	0·229
	1·011 1·000	1·8 0·15	0·0360	0·0217	1·63
HCl	1·020 1·008	4·4 1·8	0·0565	0·0218	0·792

Von den Ergebnissen, zu denen Gourée de Villemontée gelangte, seien folgende angeführt: Die Differenzen zwischen Metallen und destillirtem Wasser

[1]) Weitere wichtige Untersuchungen über Tropfelektroden und die Wirkungen zwischen Amalgamen, Metallen und Flüssigkeiten haben angestellt: Pellat, Compt. rend. 104, pag. 1099. 1887; 108, pag. 667. 1889. Ann. chim. phys. (6) 19, pag. 565. 1890. — F. Braun, Wied. Ann. 41, pag. 449. 1890 (z. Thl. gegen Pellat). — Lindeck, Wied. Ann. 35, pag. 323. 1888. — Hockin u. Taylor, Beibl. 3, pag. 751. 1879. — G. Meyer, Ueb. d. elektrischen Kräfte zwischen Glas und Amalgam, Leipz. 1890. — Z. Thl. wird hierauf noch in dem Art. »Galvanische Combinationen« zurückgekommen werden.

Ferner: le Blanc, Zeitschr. phys. Chem. 5, pag. 467. 1890. Die Amalgame von Natrium, Kalium, Lithium, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum ergaben gegen Zinkamalgam sämmtlich etwa — 1 Volt (— 0·900 bis — 1·265).

sind im Moment des Einsinkens äusserst klein, wachsen aber allmählich. Die Differenzen zwischen Metallen und Lösungen sind, wenn eine chemische Wechselwirkung fehlt, während längerer Zeit, und in dem speciellen Falle, wo das Salz der Lösung ein Salz des Metalls ist, sogar dauernd constant — Ergebnisse, deren erstes mit den Messungen HANKEL's nicht übereinstimmt, deren zweites theils modificirt, theils hinfällig wird durch das weitergehende Resultat PELLAT's, wonach die normale Potentialdifferenz zwischen einem Metall und der Lösung seines eignen Salzes überhaupt null ist (d. h. in allen Versuchsfällen kleiner als 0·002 Volts). Die Wirkung zwischen Metallen und Flüssigkeiten ändert sich mit der Concentration der letzteren, und zwar theils reciprok, theils so, dass für eine bestimmte Concentration ein Minimum existirt.

Theorie von NERNST und PLANCK. Der Fall der elektrischen Differenz zwischen zwei verschiedenen Concentrationen einer und derselben Flüssigkeit ist derjenige, für welchen zuerst eine mathematische Theorie aufgesteltt worden ist, und zwar zuerst von NERNST[1]), bald darauf unter eingehender Begründung und mit Erweiterung auf verschiedene Flüssigkeiten von PLANCK[2]). Den Ausgangspunkt bildeten die von VAN T'HOFF, OSTWALD, ARHENIUS und NERNST ausgearbeiteten Theorien der Lösung und der Diffusion. Indem im Uebrigen auf die Artikel über Elektrochemie verwiesen wird, sei hier nur das Resultat angegeben. Es sei φ die Potentialfunction, ε die elektrische Ladung eines einwerthigen positiven Ion's, R der osmotische Druck eines die Volumeneinheit einnehmenden Ions, c_1 und c_2 die Concentrationen (Anzahl der Ionen in der Volumeinheit), u_1 und u_2 ihre Beweglichkeiten (Geschwindigkeit eines Ions unter Einfluss der mechanischen Kraft 1), dann ist für verschiedene Concentrationen derselben Flüssigkeit:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R}{\varepsilon} \frac{u_2 - u_1}{u_2 + u_1} \log \frac{c_2}{c_1}.$$

Für verschiedene Flüssigkeiten wird

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R}{\varepsilon} \log x,$$

wo x sich graphisch oder durch ein Näherungsverfahren aus einer transcendenten Gleichung bestimmen lässt, in welcher die u und c vorkommen. Einige anschliessende Messungen von NERNST schienen die erste der beiden obigen Formeln zu bestätigen; sie sind aber, wie PASCHEN bemerkt, zu einer solchen Bestätigung nicht geeignet, da sie nicht einzelne elektrische Differenzen, sondern Combinationen von solchen liefern; PASCHEN's eigene Versuche aber stehen mit der Theorie in Widerspruch, und zwar theils in quantitativer Hinsicht (HCl und KCl müssten mit Rücksicht auf die Beweglichkeit der Ionen H und K sehr starke resp. sehr schwache Wirkungen zeigen, zeigen aber thatsächlich fast die gleiche), theils sogar hinsichtlich des Vorzeichens der elektrischen Differenz (Zinksulfat)[3]). In wie weit dieser Widerspruch auf Rechnung der Versuche oder auf Rechnung der Theorie entfällt, muss bis auf weiteres dahin gestellt bleiben.

Metalle in verschiedenen Gasen. In einer exacten Untersuchung der Differenzen von Metallen in verschiedenen Gasen hat RIGHI[4]) von der eigenthümlichen Erscheinung Gebrauch gemacht, dass ultraviolette Strahlen benachbarte Körper, z. B. eine Platte und ein Netz (beide metallisch) auf gleiches Potential

---

[1]) NERNST, Zeitschr. phys. Chem. 2, pag. 613. 1888 u. 4, pag. 129. 1889.

[2]) PLANCK, WIED. Ann. 39, pag. 161. 1890 u. 40, pag. 561. 1890.

[3]) PASCHEN, WIED. Ann. 41, pag. 184. 1890.

[4]) RIGHI, Rend. Ac. Linc. 5, (1), pag. 860. 1889.

bringen können; man braucht nur die Ablenkung in dem mit der Platte verbundenen, vorher momentan zur Erde abgeleiteten Elektrometer zu messen, während durch das Netz ultraviolette Strahlen auf die Platte fallen. Nimmt man verschiedene Platten, so erhält man auch deren Differenzen. Platinplatte und Zinknetz gaben z. B. in Luft 1·12, in Wasserstoff 0·69 Volts; bei einem Platinnetz und einer Kupferplatte wechselt die Contactkraft beim Uebergange von Luft zu Leuchtgas sogar das Vorzeichen u. s. w.

Elektromotorische Kraft dünner Schichten. Die Thatsache, dass die elektrische Erregung beim Contakt von den Dimensionsverhältnissen der betreffenden Körper nicht abhängt, kann unter bestimmten Umständen Ausnahmen erfahren. Ein solcher, für die Molekulartheorie interessanter Fall ist derjenige der elektromotorischen Kraft so dünner Schichten, dass die Molekularkräfte sich geltend machen. Versuche hierüber haben OBERBECK[1]) und im Anschluss an ihn SCHREBER[2]) ausgeführt; jener verwendete Metallschichten, dieser Oxydhydratschichten. Es muss hier genügen, die Ergebnisse anzuführen. Die elektromotorische Kraft bleibt bei Verminderung der Dicke constant bis zu einem gewissen Grenzwerth, unterhalb dessen sie abnimmt. Die Grenzdicken sind in milliontel *mm*:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Zn } 2\cdot65\\ \text{Cd } 1\cdot73\\ \text{Cu } 0\cdot63\end{array}\right\}\text{ OBERBECK,}\qquad \left.\begin{array}{l}\text{Pb(OH}_4\text{) } 4\cdot8\\ \text{Mn(OH}_4\text{) } 2\cdot3\end{array}\right\}\text{ SCHREBER;}$$

Der gesammte Verlauf sei an dem Beispiel des Bleisuperoxydhydrats veranschaulicht:

Dicke	234	143	71	36·7	19·3	13·0	4·82	3·32	2·55	1·71	1·51
Elektrische Kraft	266	265	262	198	164	165	162	98	64	6·6	0;

die betreffende Curve zeigt verschiedene Eigenthümlichkeiten, die hervortretendste aber ist eben der plötzliche Abfall bei $d = 4\cdot82$.

VOLTA'sche Säule. Der Gedanke, die elektrische Differenz zwischen zwei Körpern dadurch zu steigern, dass man mehrere derartige Körperpaare aneinander reiht, liegt nahe. Man sieht aber sofort ein, dass er in dieser seiner einfachsten Form nicht zum Ziele führen kann; denn die Wirkung der Berührung des Körpers A_1 mit dem Körper B_1 würde durch die Berührung von B_1 mit A_2 vollständig wieder aufgehoben werden. Ebenso vergeblich würde es sein, aus drei oder mehr verschiedenen Metallen eine Säule aufzubauen, weil diese, gleichviel ob jedes der Metalle nur einmal oder wiederholt in der Säule vorkommt, lediglich diejenige Wirkung liefern würde, welche man auch schon durch Berührung der beiden äussersten Körper miteinander erzielen würde. Um also die Spannungen zu summiren, muss man mindestens drei verschiedene Stoffe periodisch auf einander folgen lassen, und von diesen muss mindestens einer ein Leiter zweiter Klasse sein. Demgemäss baut sich die VOLTA'sche Säule[3]) aus Scheiben von Kupfer, Zink und angefeuchtetem Tuch auf, analoge Apparate können aber selbstverständlich aus zahlreichen anderen Combinationen von Stoffen gebildet werden. Eine vollständige VOLTA'sche Säule muss, wenn sie z. B. mit Kupfer, Zink, Tuch beginnt, auch wieder mit Kupfer, Zink, Tuch enden, d. h. sie muss, wenn man eine einmalige Folge dieser drei Stoffe als Element bezeichnet, aus

---

1) OBERBECK, WIED. Ann. 31, pag. 337. 1887.

2) SCHREBER, WIED. Ann. 36, pag. 662. 1889.

3) VOLTA, GILB. Ann. 6, pag. 340. 1800, und 10, pag. 389 u. 421. 1802. — Die erste umfassende, jetzt aber längst als unklar und unhaltbar erkannte Theorie der VOLTA'schen Säule hat BIOT gegeben: Tr. de phys. exp. et. math. 2, pag. 478. 1816.

einer bestimmten Anzahl vollständiger Elemente bestehen. Sinn und Stärke der Ladung lassen sich alsdann ohne weiteres übersehen. Da nämlich Kupfer negativ gegen Zink, Zink negativ gegen Wasser und Wasser negativ gegen Kupfer ist, so wird das Kupferende der negative Pol, das Tuchende oder, wie man es auch nennen kann, da das diesem Ende nächste Metall Zink ist, das Zinkende der positive Pol der Säule sein. Da ferner der Potentialüberschuss der zweiten Kupferplatte über die erste gleich p ist, wenn man hierunter die Summe der drei Wirkungen: Zink — Kupfer, Wasser — Zink, Kupfer — Wasser versteht, so ist der Potentialüberschuss der $n$ten Kupferplatte über die erste gleich $(n-1)p$. Hierzu kommt nun, wenn die Säule aus n Elementen besteht, noch die Wirkung der letzten Zink- und Tuchscheibe, die π heissen möge. Es ist dann die Potentialdifferenz der Säulenenden

$$P = (n-1)p + \pi.$$

Das Charakteristische der hier gewählten Anordnung ist dies, dass nirgends das eine Metall ohne das andere auftritt. Dies wird dagegen der Fall sein, wenn man die unterste Kupferplatte fortnimmt und auf die oberste Tuchplatte legt; man hat dann eine Säule, die, wenn man nach wie vor Kupfer, Zink, Tuch als ihr Element betrachtet, nicht mehr vollständig ist, sondern unten mit zwei Bruchstücken eines Elementes beginnt und oben mit einem solchen Bruchstück endet; einer Säule, welche jedoch vollständig ist, wenn als ihr Element nunmehr die Combination Zink, Tuch, Kupfer angesehen wird. Diese Säule unterscheidet sich nun von der ursprünglichen ganz wesentlich dadurch, dass jetzt das Zinkende der negative, das Kupferende der positive Pol ist. Dieser Gegensatz hat vielfach eine gewisse Verwirrung hervorgerufen, und sie wird noch gesteigert durch den Umstand, dass man auch andere Anordnungen, nämlich solche, die überhaupt unvollständig sind, treffen kann und aus praktischen Gründen vielfach trifft. Setzt man nämlich auf die oberste Tuchplatte der ersten Anordnung noch eine Kupferplatte, sodass die Säule nunmehr je n Zink- und Tuchscheiben, aber $n+1$ Kupferscheiben enthält, so wird einfacher als oben

$$P = np,$$

und die Enden unterscheiden sich jetzt an und für sich, da sie beide aus Kupfer bestehen, gar nicht mehr. Endlich erhält man eine weitere Abänderung, welche eine früher sehr beliebte Form der Säule darstellt, indem man in der letzten Anordnung auf die oberste Kupferplatte noch eine Zinkplatte legt. Die Spannung der offenen Säule wird hierdurch noch etwas gesteigert, die der geschlossenen aber nicht, da, wenn man die Enden durch einen Draht verbindet, nach dem VOLTA'schen Gesetz der Ueberschuss sich ausgleicht. Es ist unter diesen Umständen wichtig, sich von der mehr oder weniger zufälligen Gestaltung der Enden unabhängig zu machen und zu sagen: Dasjenige Ende der Säule ist das positive, nach dessen Seite bei irgend einem innerhalb der Säule sich berührenden Metallplattenpaare die Zinkplatte gelegen ist; dasjenige, nach welchem hin die Kupferplatte liegt, ist das negative Ende.

Die Gesammtspannung einer VOLTA'schen Säule ist nur von der Zahl und Natur der Elemente abhängig, dagegen unabhängig von den Dimensionen und von den Beziehungen zur Umgebung, d. h. die Potentialdifferenz ist dieselbe, gleichviel, wie gross der Potentialwerth selbst an irgend einer Stelle der Säule sein möge. Die beiden äussersten Grenzfälle sind offenbar der, in welchem die Säule vollständig isolirt ist, und derjenige, in welchem eines ihrer Enden, und zwar entweder das negative oder das positive mit der Erde verbunden ist. Im ersten Falle ist das Potential (n Elemente und eine Kupfer-Endplatte angenommen)

in der Mitte null, am positiven Ende $\frac{n}{2}p$, am negativen $-\frac{n}{2}p$, im zweiten ist es am negativen Ende null, am positiven np, im dritten endlich am positiven Ende null, am negativen $-np$; in allen drei Fällen aber ist die Potentialdifferenz zu Gunsten des positiven Endes np. Complicirter sind die Fälle, in denen die Säule mit einem Körper von begrenzter Capacität in Verbindung gebracht wird; da aber dieser Fall gerade für die quantitative Untersuchung der Säulen, z. B. durch Verbindung mit einem Condensator, von Wichtigkeit ist, mögen die Formeln hier Platz finden. Dabei sei C die Capacität des Condensators, K die der Säule, P das Potential des mit dem Condensator verbundenen positiven Pols, E die von dem Condensator aufgenommene Elektricitätsmenge, r die Nummer des neutralen Elementes, d. h. desjenigen, in welchem das Potential null herrscht.

Erster Eall: Negativer Pol zur Erde abgeleitet.

$$P_1 = np \qquad E_1 = npC \qquad r_1 = 1.$$

Zweiter Fall: Isolirte Säule.

$$P_2 = \frac{n}{2} p \frac{K}{K+C} \qquad E_2 = \frac{n}{2} \frac{p}{\frac{1}{K} + \frac{1}{C}} \qquad r_2 = \frac{n}{2} \frac{K+2C}{K+C}.$$

Dritter Fall: Säule, die mit der Erde verbunden und dann wieder isolirt wird:

$$P_3 = np \frac{K}{K+C} \qquad E_3 = n \frac{p}{\frac{1}{K} + \frac{1}{C}} \qquad r_3 = n \frac{C}{K+C}.$$

Der dritte Fall geht natürlich mit der Zeit in den zweiten über. Zur Prüfung dieser Formeln hat namentlich ANGOT[1]) zahlreiche Versuche ausgeführt, welche, so schwierig und heikel sie auch waren, doch vollkommen gelangen und die Theorie durchaus bestätigen. Es wurde einerseits die Elementenzahl der Säule, unabhängig hiervon aber auch ihre Capacität variirt, und zwar letztere durch Einschieben mehrerer Metallscheiben ohne zwischenliegende Tuchscheiben; da überdies auch die Capacität des Condensators und Elektrometers bekannt war, konnten dessen Ablenkungen berechnet und die berechneten Werthe mit den beobachteten verglichen werden; der unbekannten Ablenkungsconstante halber sind zum Zwecke dieser Vergleichung die Quotienten der Ablenkungen für nicht isolirten und für isolirten Zustand der Säule gebildet. Auch die Lage des neutralen Elementes wurde ermittelt, und zwar experimentell in der Weise, dass bei isolirter Säule der Reihe nach die verschiedenen Elemente mit dem Elektrometerdrahte verbunden wurden und zugesehen wurde, bei welchem Elemente der Ausschlag verschwand resp. zwischen welchen beiden er sein Zeichen wechselte, in welch letzterem Falle aus dem Verhältniss der Ausschläge der noch hinzukommende Bruchtheil von n entnommen werden kann. Wie man sieht, ist die Uebereinstimmung eine recht befriedigende.

Elementenzahl n	Capacität der Säule K	Ablenkungen bei nicht isolirter Säule a_1	Ablenkungen bei isolirter Säule a_2	$a_1 : a_2$ beobachtet	$a_1 : a_2$ berechnet
10	3·57	15	1.3	11·5	12·7
20	4·83	35·5	3·8	9·4	9·6
30	5·89	53·5	6·6	8·1	8.1
40	6·27	71	9·4	7·6	7·6
50	6·84	75	10·4	7·2	7·1
66	8·6	112	19	5·9	5·8

[1]) ANGOT, Compt. rend. 78, pag. 1846. 1874; Ann. scient. Éc. norm. (2) 3, pag. 285. 1874.

n	Capacität des Condensators C	Capacität der Säule K	Nummer des neutralen Elementes	
			beobachtet	berechnet
20	24·5	4·89	5	4·33
"	10·4	"	6	7·4
"	9·1	"	7	8
40	24·5	6·80	11	9·7
"	10·4	"	15·5	16·8
"	9·1	"	17	18·1
40	120	6·82	3	3·15
"	70·9	"	5	4·51
"	39·8	"	6	6·85
"	21·2	"	12	10·8
60	120	8·65	5	5·03
"	70·9	"	8	7·52
"	39·8	"	12	11·7
"	21·2	"	19·5	18·4

Auch die übrigen für die VOLTA'sche Säule giltigen Beziehungen sind vielfach experimentell geprüft worden. So die Unabhängigkeit der Wirkungen von der Plattengrösse; bei drei Säulen von je 16 Elementen aus Zink, Kupfer und mit Aluminiumsulphat befeuchteten Lappen, bei welchen die Plattenoberflächen sich wie 1:3·1:153·2 verhielten, waren die Ablenkungen resp. 75°, 71·6°, 71·6°; die beiden letzten Zahlen stimmen genau, die erste, welche der Kleinheit der Platten wegen etwas unsicher ist, stimmt annähernd überein. Ferner lässt sich leicht zeigen, dass die Ladung der Säule ausserordentlich rasch vor sich geht, dass also schon nach einer äusserst kurzen Zeit die Wirkung nahezu ihren maximalen Werth annimmt. Nur wenn die zur Durchfeuchtung der Lappen benützte Flüssigkeit eine sehr schlecht leitende ist, dauert der Process etwas länger. Während z. B. Salpetersäure bei momentaner Berührung die Ladung 82, nach 2 Minuten andauernder Berührung die Ladung 88 liefert, sind bei Anwendung der schlechter leitenden Glaubersalzlösung die entsprechenden Zahlen 69 und 84. Endlich hat man wiederholt geprüft, ob in der That, wie zu erwarten, die Potenzialdifferenz der Pole proportional ist mit der Zahl der Elemente. Man erhält dabei eine sehr befriedigende Bestätigung dieser Erwartung, vorausgesetzt, dass man die Ablenkungen auf die ablenkende Kraft reducirt und die erhaltenen Zahlen, was nicht immer geschehen ist, richtig deutet. So zog PELTIER[1]) aus folgender Versuchsreihe

Elementenzahl n	Ablenkung a	reducirt a'	$\frac{a'}{n^2}$
1	12°	15·6	15·6
2	24·5	61	15·3
3	35	144	16·0
4	45	253	15·8
5	55·5	393	15·7
6	64	536	14·9
7	73	734	15·0
8	83	1044	16·3
9	93	1349	16·6
10	103	1594	15·9

[1]) Siehe MASCART, Hdb. d. stat. Elektricität 2, pag. 469.

den Schluss, die Ladung der Säule sei dem Quadrate der Elementenzahl proportional; da er aber sein Elektrometer derart graduirte, dass die ablenkende Kraft a' dem Quadrate der Ladung P proportional war, so ist der richtige Schluss der, dass P^2/n^2, also P/n constant ist, d. h. die Spannung ist der Zahl der Elemente proportional.

Was die benutzten Materialien betrifft, so wird man natürlich eine desto stärkere Wirkung erhalten, je stärker schon jedes einzelne Element der Säule wirkt. Man wird also gut thun, Metalle zu wählen, die in der Spannungsreihe für Metalle in Flüssigkeiten (pag. 115) möglichst weit aus einander liegen; es empfiehlt sich hiernach einerseits Zink, andererseits Platin, Gold, Silber, Kupfer. Da die drei ersten der letztgenannten Metalle zu kostspielig sind, um grosse Säulen aus ihnen aufbauen zu können, bedient man sich fast stets des Kupfers. Auch die Zwischenflüssigkeit, mit welcher man die aus Tuch, Wolle, Papier oder dergl. hergestellten Scheiben tränkt, spielt natürlich eine Rolle, erfahrungsgemäss jedoch in den meisten Fällen eine relativ unbedeutende; z. B. geben Wasser, Soda, Kochsalzlösung, Salpetersäure, chlorsaures Kali u. s. w. Wirkungen, die nur in engen Grenzen schwanken.

Die VOLTA'sche Säule hat in der bisher betrachteten Form eine Reihe von Uebelständen; sie ist mühsam aufzubauen, sie hält bei geringem Druck schlecht zusammen, während bei stärkerer Zusammenpressung der grösste Theil der Flüssigkeit herausläuft, und sie büsst in Folge von chemischer Veränderung der Materialien sehr bald ihre Wirkung mehr oder weniger ein, sodass man sie nach jedem Gebrauch auseinandernehmen und seinerzeit wieder neu herrichten muss. Von diesen Uebelständen frei sind die sogen. trockenen Säulen, die in verschiedenen Formen von BEHRENS, ZAMBONI, JÄGER u. A.[1]) construirt und, da sie namentlich von ZAMBONI eingehend studirt wurden, auch ZAMBONI'sche Säulen genannt werden. Auch diese Säulen enthalten in jedem ihrer Elemente ausser zwei Metallen einen Leiter zweiter Klasse, nur dass derselbe wenigstens dem äusseren Anscheine nach sich in trockenem Zustande befindet. Am bequemsten und beliebtesten ist gegenwärtig die Anwendung von unechtem Gold- und Silberpapier; man schichtet einige hundert oder selbst einige tausend kreisrunde Scheibchen aus diesen Stoffen in einer Glasröhre übereinander und presst sie durch Metallscheiben, die zugleich die Röhrenenden schliessen, stark zusammen; die elektrometrische Wirkung ist alsdann eine recht beträchtliche. Thatsächlich spielt aber auch hier die in dem Papier enthaltene und eventuell aus der umgebenden Luft aufgesaugte Feuchtigkeit eine entscheidende Rolle, wie sich durch zahlreiche Beobachtungen nachweisen lässt, z. B. dadurch, dass die Wirkung der Säule desto stärker ist, je feuchter die Luft ist, und dass man sie ganz aufheben kann, wenn man die Säule in eine Flasche mit Chlorcalcium bringt[2]). Kommt sonach den trockenen Säulen ein theoretisches Interesse nicht in dem Maasse zu, als man es ihnen anfänglich beimaass, so haben sie doch eine grosse praktische Bedeutung, insofern sie ebenso beständig sind wie die feuchten Säulen unbeständig. Diese Eigenschaft macht sie zahlreicher Anwendungen fähig, so zur Construktion von Elektroskopen (s. o.). Die Beständigkeit ist eine so grosse, dass sie zur Demonstration zwar selbstverständlich nicht des Perpetuum mobile, aber doch sehr lange andauernder Bewegungen dienen können. Stellt

[1]) BEHRENS, GILB. Ann. 23, pag. 1. 1806. ZAMBONI, GILB. Ann. 49, pag. 41. 1815; 51, pag. 182. 1815; 60, pag. 151. 1819. JÄGER, GILB. Ann. 49, pag. 53. 1815; 50, pag. 214. 1815.

[2]) ERMANN, GILB. Ann. 25, pag. 1. 1807.

man z. B. ein leichtes Metallpendel her, welches oberhalb des Unterstützungspunktes eine Fortsetzung hat und hier in einen Metallknopf endet, und stellt man zwei ZAMBONI'sche Säulen beiderseits derart auf, dass bei den Schwingungen des Pendels der Knopf den beiden oberen, entgegengesetzten, Polen der Säulen abwechselnd nahekommt und somit eine Abstossung erfährt, so erhält man einen Apparat, der bei geeigneter Aufstellung und Vermeidung von Erschütterungen Monate, ja selbst Jahre lang im Gang bleibt; schliesslich erschöpft sich natürlich die elektrische Wirkung und damit die treibende Kraft.

Mit den VOLTA'schen Säulen, feuchten oder trockenen, kann man ganz dieselben Erscheinungen hervorrufen, wie mit den durch Reibungselektricität wirkenden Maschinen, z. B. Anziehungen und Abstossungen, Ladung von Condensatoren, Funken, LICHTENBERG'sche Figuren, chemische Wirkungen u. s. w. Damit ist die Identität der Berührungselektricität mit der Reibungselektricität im Princip ausser Zweifel gestellt. Die Grösse der Wirkung ist freilich aus den schon wiederholt angedeuteten Gründen eine sehr verschiedene, und namentlich die trockenen Säulen liefern im Allgemeinen nur eine verhältnissmässig kleine Menge von Elektricität. Derartige Messungen hat in neuester Zeit z. B. RIECKE[1]) ausgeführt.

Galvanische Combinationen. Die Zahl der aus drei und mehr Stoffen gebildeten Combinationen, welche durch ihre Contaktkraft Elektricität liefern, ist so gross, und ihre Anwendung zur Erzeugung elektrischer Ströme so wichtig, dass ihrer Construction, ihrer Untersuchung und ihren Gesetzen der besondere, folgende Artikel gewidmet wurde.

Contakttheorie und chemische Theorie. Die Gesammtheit der betrachteten Erscheinungen lehrt unmittelbar dies, dass bei der Berührung heterogener Körper Elektricität auftritt. Die nächstliegende Theorie dieser Erscheinung ist daher zweifelsohne die, nach welcher die Elektricität auch wirklich durch die Berührung erzeugt wird, nach der also zwei Körper in bestimmt definirten mechanischen Zuständen eine bestimmte, für ihre Berührung charakteristische Potentialdifferenz aufweisen. Eine Theorie ist hiermit freilich ohne weiteres noch nicht aufgestellt, es ist jedoch oben bereits gezeigt worden, wie man durch die Annahme einer verschiedenen Anziehung zwischen den verschiedenen Stoffen und den beiden Elektricitäten zu einer solchen Theorie gelangen kann. Die Contakttheorie ist jedoch offenbar nicht die einzig mögliche, es ist vielmehr sehr wohl denkbar, dass die Berührung nur die Gelegenheit darstellt, bei welcher andere Kräfte in's Spiel treten. Man könnte hierbei zunächst mechaniche Vorgänge im Auge haben, also den bei Berührungen kaum vermeidlichen Druck, die Reibung u. s. w. Die Beobachtungen zeigen aber, dass, wenn man den Druck absichtlich steigert, bei einwurfsfreier Versuchsanordnung die Wirkung sich nicht ändert. Wohl aber könnte das eigentlich Wirksame in chemischen Vorgängen, die zwischen den sich berührenden Körpern und ihrer Umgebung stattfinden, zu suchen sein, wobei insbesondere die bei dem Contakt betheiligten Flüssigkeiten oder Gase, bei Metallcontakt aber die Feuchtigkeit resp. der Sauerstoff der Luft in Betracht kommen. In der That hat die zuerst von FABRONI[2]) aufgestellte, später von DE LA RIVE[3]) ausgeführte chemische Theorie bis in die heutige Zeit zahlreiche Anhänger und Vorkämpfer gefunden, unter denen aus früherer Zeit insbesondere

[1]) RIECKE, Gött. Nachr. 1883, pag. 141.

[2]) FABRONI, J. de phys. de l'abbé ROZIER, 49, pag. 348. 1799.

[3]) DE LA RIVE, Ann. Chim. Phys. (2) 39, pag. 310. 1828. — POGG. Ann. 15.

FARADAY[1]) und A. BECQUEREL, aus neuester F. EXNER[2]) zu nennen ist; aber trotz des dabei aufgewandten Scharfsinns ist ihnen der entscheidende Nachweis, den sie der näherliegenden Contakttheorie gegenüber zu erbringen haben, bisher nicht gelungen; vielmehr ist in jedem der zahlreichen Fälle, wo es diesen Anschein hatte, von den Vertheidigern der Contakttheorie gezeigt worden, dass entweder die Theorie des Falles fehlerhaft oder die Versuchsergebnisse thatsächlich oder ihrer Deutung nach unrichtig oder endlich so beschaffen waren, dass sie den Consequenzen der Contakttheorie durchaus nicht widersprachen. Die ausführliche Darstellung dieser Betrachtungen muss grösstentheils im Zusammenhange mit den elektrochemischen und den elektrothermischen Erscheinungen erfolgen; hier können nur einige Punkte hervorgehoben werden.

1) Die Contakttheorie steht in einer eigenthümlichen Beziehung zum Satz von der Erhaltung der Kraft, insofern es den Anschein hat, als ob aus nichts Etwas entstände, nämlich aus der drucklosen, also von Arbeitsaufwand nicht begleiteten Berührung die Electricität; aber letztere ist an sich noch gar keine Arbeitswirkung, und um diese zu erzielen, muss man entweder die Körper mit dem entsprechenden Arbeitsaufwand von einander trennen, oder man muss chemisch veränderliche und wirksame Leiter zweiter Klasse einschalten, wobei dann bewegte Elektricität auftritt. Die Contakt-Elektricität an sich ist also von der chemischen Wirkung ganz unabhängig[3]), und gerade das VOLTA'sche Spannungsgesetz für Leiter erster Klasse stellt die Uebereinstimmung mit dem Princip der Erhaltung der Kraft in völlig klarer Weise her.

2) In der ihr von DE LA RIVE gegebenen Form ist die chemische Theorie besonders durch den Nachweis bekämpft worden, dass auch, wenn die Einwirkung der Luft ganz ausgeschlossen wird, also durch Firnissen, durch Auspumpen, durch Einführung andrer Gase, die Wirkung nicht aufgehoben oder in irgendwie entsprechendem Grade vermindert wird. Hiergegen lassen sich nun freilich wieder zahlreiche Gegeneinwände erheben, und zwar vor allem der, dass selbst im Vacuum die Metalle noch Gasschichten an ihrer Oberfläche zurückhalten; indessen müsste sich deren Wirksamkeit doch bald erschöpfen, und sie ist daher für Thatsachen, die sich über eine längere Zeit erstrecken, nicht ausreichend.

3) Hiermit im Zusammenhange stehende Versuchsanordnungen von PÉCLET[4]) GASSIOT[5]), W. THOMSON[6]) u. A. dienen ebenfalls eher zur Stütze der Contakttheorie, entbehren aber gleichfalls endgiltiger Beweiskraft.

4) Für Metalle und Flüssigkeiten, welche auf jene chemisch nicht wirken, hat EXNER nach der Condensatormethode Versuche angestellt und für zahlreiche Flüssigkeiten gegen Platin den Werth Null gefunden; die endlichen, z. Th. erheblichen Werthe AYRTON und PERRY's erklären sich nach ihm aus der Nichtberücksichtigung der Inductionswirkung zwischen der festen Condensatorplatte

---

[1]) FARADAY, Exper. Res. VIII; Phil. Trans. R. Soc. 1834; POGG. Ann. 35. 1835.

[2]) F. EXNER; eine übersichtliche Darstellung seiner Theorie bietet Rep. d. Phys. 19, pag. 1. 1883; ausserdem seien angeführt: Wien. Ber. 78, Juli 1878; 80, Juli 1879; 81, pag. 1220. 1880; 84, Juli 1881. 86, pag. 551. 1882; 95, pag. 595. 1887. WIED. Ann. 9, pag. 591. 1880. 32, pag. 53 u. 515. 1887.

[3]) Dieser Gegensatz zwischen der Erzeugung der Elektricität und der des elektr. Stromes ist zuerst von SCHÖNBEIN, wenn auch in nicht ganz richtiger Weise, hervorgehoben worden (POGG. Ann. 78, pag. 289. 1849).

[4]) PÉCLET, Ann. chim. phys. (3) 2, pag. 233.

[5]) GASSIT, Phil. Mag. (3) 25, pag. 363.

[6]) W. THOMSON, s. z. B. MASCART, Hdb. d. stat. Elektr. 2, pag. 411.

und der Flüssigkeit. Inzwischen sind (s. o.) alle diese Versuche durch diejenigen mit Tropfelektroden überholt worden.

5) In der von EXNER der chemischen Theorie gegebenen Form spielen die Hauptrolle die an der Oberfläche der Metalle vorhandenen Oxydschichten, auf deren Existenz zahlreiche Umstände hinweisen, auf welche jedoch bisher nur in vereinzelten Fällen (Einfluss des Polirens u. s. w.) Rücksicht genommen worden ist. EXNER fand nun eine merkwürdige Proportionalität der elektrischen Differenzen zweier Metalle mit dem Unterschiede ihrer Oxydationswärmen derart, dass die durch letztere berechneten Werthe der ersteren mit den beobachteten sehr gut übereinstimmen; ein ganz ähnliches Verhalten fand er dann auch bei galvanischen Combinationen mit Brom und Jod. Hierüber sowie über die Entgegnung F. BRAUN's sehe man in dem besonderen Art. »Wärmetönung«.

6) Als Experimentum crucis hat schliesslich EXNER Folgendes aufgestellt. Nach der Contakttheorie erhält ein Metall bei Verbindung mit der Erde ein bestimmtes von null abweichendes Potential, also auch eine seiner Capacität proportionale Ladung, die es auch behält, wenn man es nunmehr isolirt. Direkt elektrometrisch nachweisen kann man freilich diese Ladung nicht, da das Elektrometer selbst auf seinem Potential bleiben würde; aber es giebt ein anderes Mittel den Nachweis zu führen. Aendert man nämlich die Capacität des Metallstücks, so muss auch das Potential sich ändern und diese Aenderung sich nachweisen lassen. Die Capacität lässt sich nun ändern einmal durch Deformation, also z. B. bei Seifenblasen, indem man sie isolirt sich zusammenziehen lässt, oder bei Stanniol durch Aufrollen; zweitens, indem man das Metallstück im abgeleiteten Zustande mit einem ebenfalls abgeleiteten Gehäuse aus demselben Metall umgiebt, ersteres nunmehr isolirt und nach Entfernung des Gehäuses mit dem Elektrometer verbindet. In beiden Fällen müsste man nach der Contakttheorie einen Ausschlag erhalten, in keinem von beiden aber erhielt EXNER einen solchen, obgleich die Empfindlichkeit des Apparats gross genug war.

Gegen diese Versuche resp. gegen ihre Beweiskraft sind namentlich zwei Forscher, v. ULJANIN[1]) und HALLWACHS[2]) aufgetreten. Ersterer wiederholte die Versuche und fand thatsächlich einen Ausschlag; jedoch bemerkt EXNER, dass er gerade die von ULJANIN an der Versuchsanordnung getroffenen Aenderungen aus dargelegten Gründen für unzulässig erklärt habe und dass der von ihm erhaltene Ausschlag eine andere leicht ersichtliche Bedeutung habe, wogegen freilich ULJANIN seinerseits wieder protestirt. HALLWACHS führt aus, dass EXNER in der Theorie seines Hüllenversuchs einen Irrthum begangen habe, dass durchaus nicht in allen Fällen der bezeichneten Art elektrometrische Wirkungen eintreten müssen, und dass da, wo sie zu erwarten, bei EXNER aber ausgeblieben sind, sich dies bei dem Zustande der Metalloberflächen durch die rasche Erschöpfung des elektrischen Zustandes erkläre. Auch diese Einwände weist EXNER mit Entschiedenheit zurück und bleibt bei der Beweiskraft seiner Versuche stehen.

Hiernach ist der Stand dieser interessanten Frage der, dass man sie thatsächlich noch für unentschieden gelten lassen muss; da aber, wie gesagt, die Contakttheorie die näherliegende, die chemische die weiter hergeholte ist, erscheint es angezeigt, bei der ersteren stehen zu bleiben, bis sie endgiltig widerlegt oder die letztere endgiltig bewiesen ist.

F. AUERBACH.

[1]) v. ULJANIN, WIED. Ann. 30, pag. 699. 1887; 34, pag. 241. 1888.
[2]) HALLWACHS, WIED. Ann. 32, pag. 64. 1887.



Galvanische Combinationen.

In dem vorigen Artikel wurde gezeigt, dass bei der Berührung verschiedenartiger Körper Elektricität entsteht, und es wurde untersucht, wie sich diese Elektricität ihrem Vorzeichen, ihrer Grösse nach und in ihrer Abhängigkeit von den äusseren Umständen verhält. Dagegen blieb eine wichtige Frage dort ausser Berücksichtigung, die Frage nämlich, wie sich die entstandene Elektricität im Raume verhält, d. h. ob und unter welchen Umständen sie im Gleichgewicht ist oder in Bewegung geräth, und in welcher Weise sich in letzterem Falle die bestimmten Punkten entzogene Elektricität durch neu zugeführte ersetzt. In dem Artikel »Elektrische Ströme« wird diese Frage weiter verfolgt und u. a. gezeigt werden, dass andauernde Bewegung der Elektricität in einem geschlossenen Kreise nur erhalten wird, wenn in demselben sich mindestens ein Leiter zweiter Klasse befindet. Die alsdann entstehende Erscheinung wird bekanntlich ein galvanischer Strom genannt, und jede Zusammenstellung von Stoffen, welche für sich im Stande ist, solche Ströme zu liefern, heisst galvanisches Element, während man eine Combination derartiger Elemente, gebildet zum Zwecke der Erzielung stärkerer Ströme, als galvanische Batterie bezeichnet; der Ausdruck »galvanische Kette« wird bald mit Element, bald mit Batterie, bald auch mit der ganzen Schliessung in gleichem Sinne gebraucht. Die einfachsten galvanischen Elemente sowie — in der VOLTA'schen Säule — die ursprüngliche Form der galvanischen Batterie sind schon im vorigen Artikel betrachtet worden; es handelte sich aber dabei zunächst nur um die Grunderscheinungen als solche. Im Folgenden wird es sich dagegen wesentlich um die Anwendung zur Erzeugung elektrischer Ströme handeln: es werden aus der überaus grossen Zahl benutzter und vorgeschlagener Elemente diejenigen hervorgehoben werden, welche zu dem gedachten Zwecke im allgemeinen oder in speziellen Fällen besonders geeignet sind; alsdann folgt die Angabe der Methoden zur Ermittelung ihrer Leistungsfähigkeit und zum Schluss die Uebersicht der wichtigsten dabei gewonnenen Resultate.

Galvanische Elemente.

Allgemeines über galvanische Elemente. Da, wie gesagt, Metalle allein kein galvanisches Element bilden können, erhält man die folgenden einfachsten Typen galvanischer Elemente, wobei der Kürze halber immer Flüssigkeit statt Leiter zweiter Klasse und Metall statt Leiter erster Klasse gesagt ist:

1) Ein Metall und eine Flüssigkeit.
2) Ein Metall und zwei Flüssigkeiten.
3) Zwei Metalle und eine Flüssigkeit.
4) Zwei Metalle und zwei Flüssigkeiten.

Der erste Typus kann auch als zweigliedrige Kette, die beiden nächsten als dreigliedrige, der letzte als viergliedriger bezeichnet werden. Die beiden ersten Typen mögen, da sie von ganz untergeordneter Bedeutung sind, gleich hier erledigt werden. Hinsichtlich der zweigliedrigen Kette sieht man zunächst überhaupt nicht ein, wie sie wirken könne, da die Wirkung zwischen Metall und Flüssigkeit durch diejenige zwischen Flüssigkeit und Metall wieder aufgehoben werden müsste. Indessen haben ZAMBONI[1]) und ERMANN[2]) doch der-

[1]) ZAMBONI, GILB. Ann. 60, pag. 170. 1819.

[2]) ERMANN, GILB. Ann. 64, pag. 56. 1820.

artige Elemente construirt, die, wenigstens zu Batterien zusammengestellt, Ströme liefern, und zwar in Folge von unsymmetrischer Gestaltung der Metallkörper, die z. B. einerseits in Form breiter Platten, andrerseits in Spitzenform in die Flüssigkeit tauchen. Die Wirkung ist jedoch schwach und meist sogar dem Vorzeichen nach unsicher, wie denn z. B. Zinn oder Staniol nach ZAMBONI auf der Spitzenseite, nach ERMANN aber auf der Plattenseite positive Elektricität liefert. Auch die Elemente aus einem Metall und zwei Flüssigkeiten haben nur historisches Interesse. BECQUEREL[1]) construirte beispielsweise ein solches, das er Sauerstoffelement nannte, das aus Platin, befeuchtetem kaustischem Kali und Salpetersäure bestand, und in welchem sich an dem Platin Sauerstoff aus dem Kali abscheidet. Hervorgehoben zu werden verdient, dass dieses Element das erste war, welches sich durch die, längere Zeit hindurch andauernde, Constanz seiner Wirkung auszeichnete. Die hiermit berührte Frage der Constanz ist in der That in der Folge eines der wichtigsten Momente bei der Construktion galvanischer Elemente geworden, und der wesentliche Vorzug der Elemente des vierten vor denen des dritten Typus beruht gerade auf ihrer grösseren Constanz. In den Elementen mit einer Flüssigkeit tritt nämlich Wasserzersetzung ein, und die gebildeten Bestandtheile setzen sich an den entsprechenden Metallen fest, z. B. der Sauerstoff an Zink, der Wasserstoff an Kupfer. Während nun der Sauerstoff das Zink oxydirt und als Zinkoxyd wieder in die Flüssigkeit eingeht, bleibt der Wasserstoff als solcher bestehen, bildet mit dem Kupfer, an dem er haftet, ein Gaselement, und die elektromotorische Kraft dieses letzteren (s. o. pag. 109 u. 128) wirkt der Hauptkraft in mit der Zeit steigendem Maasse entgegen (das Nähere hierüber wird im Art. »Polarisation« auseinandergesetzt werden). Die meisten Elemente des dritten Typus werden hiernach sehr rasch immer schwächer, und erst in diesem schwachen Zustande werden sie einigermaassen constant. Bei anderen ist die Idee, die Bildung der genannten Gegenkraft zu verhindern, mit mehr oder weniger Erfolg durchgeführt. Am durchgreifendsten aber ist in dieser Hinsicht der Gedanke von BECQUEREL und DANIELL gewesen, statt einer Flüssigkeit deren zwei anzuwenden, und die Wahl und Trennung derselben so zu treffen, dass, unbeschadet des elektrischen Processes, am negativen Metall kein Wasserstoff auftreten kann; taucht z. B. das negative Metall in eine Flüssigkeit, die es selbst in Lösung enthält, etwa Kupfer in Kupfervitriol, so wird sich Kupfer aus der Lösung niederschlagen und die einzige, in der allmählichen Verdünnung der Lösung beruhende Schwächung der Wirkung ist weit geringfügiger, als die oben besprochene. Man unterscheidet daher die beiden einzigen, thatsächlich in Betracht kommenden Typen von Elementen vielfach auch als inconstante und constante Elemente, wobei jedoch zu wiederholen ist, dass auch unter ersteren einige recht constante sich befinden, und dass auch die letzteren nicht absolut constant sind.

Für die Auswahl eines bestimmten Elementes zu einem vorliegenden Zwecke kommt eine ganze Reihe wichtiger Punkte in Betracht. Zunächst die Stärke der Wirkung, wenn von ihr die Erreichung des Zweckes abhängt; massgebend hierfür sind vorwiegend die beiden Metalle, die in der VOLTA'schen Spannungsreihe möglichst weit auseinander liegen müssen, und für die sich daher einerseits Aluminium, Zink, Blei, andererseits Braunstein, Platin, Kohle, Silber und Kupfer besonders eignen; die Wahl der Flüssigkeit fällt hier weniger ins Ge-

[1]) BECQUEREL, Ann. chim. phys. 23, pag. 244. 1823. — Untersuchungen über derartige Ketten namentlich von HENRICI, POGG. Ann. 47, pag. 431. 1839.



wicht und wird meist vorwiegend nach anderen Rücksichten zu treffen sein. Die räumliche Ausdehnung der das Element bildenden Stoffe ist zwar nach dem im vorigen Art. Gesagten auf die elektromotorische Kraft des Elementes ohne Einfluss; wohl aber bestimmt sie neben der chemischen Natur dieser Stoffe den elektrischen Widerstand des Elementes (s. Art. »Elektrische Ströme«) und damit auch die Stärke des erzeugten Stromes. Man wird hiernach die Elemente in den Richtungen, in denen die Berührungsflächen der verschiedenartigen Stoffe verlaufen, möglichst ausgedehnt, in der darauf senkrechten Richtung möglichst kurz bauen müssen, ausserdem aber dafür zu sorgen haben, dass nicht noch besondere Widerstände, z. B. der die beiden Flüssigkeiten des vierten Typus trennenden Schicht in mehr als nöthigem Maasse hinzutreten. Natürlich verstärkt man die Wirkung des weiteren, indem man mehr und mehr Elemente zu einer Batterie vereinigt; in welcher Weise dies zu geschehen hat, wird sich jedoch besser im Anschluss an die Lehre von der Verzweigung elektrischer Ströme darlegen lassen (s. Art. »Elektrische Ströme»). In zahlreichen anderen Fällen kommt es nicht auf die Stärke, sondern auf die Constanz der Wirkung an; hier treten die oben gemachten Erwägungen in Kraft, nebenbei aber noch einige besondere Kunstgriffe, die grösstentheils den individuellen Elementen eigenthümlich sind, und von denen hier nur der häufiger anzuwendende angeführt werden mag, darin bestehend, dass man das in seiner Flüssigkeit sich auflösende Metall, also meistens das Zink, amalgamirt, damit die Auflösung nur in dem durch die elektrischen Vorgänge bedingten, also unvermeidlichen Grade, nicht aber auch noch durch direkte chemische Einwirkung erfolge. Ueber die besten Amalgamirverfahren findet man in den praktischen Hilfsbüchern ausführliche Angaben.

Die äussere Form, welche man den Elementen und Batterien gegeben hat, ist eine sehr verschiedenartige. Die Säulenform knüpft direkt an die VOLTA'sche Säule an, ihr zunächst steht die Stäbchenform, bei welcher die Flüssigkeit ebenfalls nur in der Durchfeuchtung fester Träger auftritt. Praktischer sind für Demonstrations- und ähnliche Zwecke die Trog- oder Tauchbatterien, bei denen die wirksamen festen Körper bei Beginn der Versuche in die Flüssigkeit hinabgelassen und am Schluss, resp. nach jeder Beobachtung, wieder herausgehoben werden; es kann dabei entweder für jedes Element ein besonderer oder für alle ein gemeinsamer Trog benutzt werden, da die Flüssigkeit einen zu grossen Widerstand hat, als dass sie durch die in letzterem Falle hergestellten Nebenverbindungen den elektromotorischen Process beeinträchtigen könnte. Die grösste Verbreitung aber haben die Becherelemente gefunden; sie bestehen aus einem gläsernen oder porcellanenen, cylindrischen oder parallelepipedrischen Gefäss, der oder den betreffenden, in letzterem Falle durch eine poröse Wand (Thoncylinder, thierische Blase, Gewebe u. s. w.) getrennten Flüssigkeiten und den hineingestellten, gelegten oder gehängten festen Körpern, welche die Form von ebenen, cylindrischen oder spiralförmigen Platten, Stäben, Kreuzen oder lockeren Massen besitzen. Die Weiterführung der Elektricität erfolgt entweder durch an den Polen angebrachte Quecksilbernäpfe, in welche Drähte tauchen, oder durch feste Metallbänder, mit denen die Drähte durch Klemmschrauben fest verbunden werden. Besondere Vorrichtungen, die zuweilen Anwendung finden, sind solche zum selbstthätigen Nachfüllen der durch Ausscheidung schwächer gewordenen oder zum Fortführen der durch Auflösung zu metallhaltig gewordenen Lösung, Vorrichtungen vom Charakter der »Rotations-Batterien« und andere mehr.

Elemente mit einer Flüssigkeit. Ausser der ursprünglichen VOLTA'schen Säule seien hier Folgende genannt.

Stäbchenkette von PULVERMACHER[1]). Um Holzstäbchen sind je ein Zinkdraht und ein vergoldeter Kupferdraht, isolirt von einander spiralig gewickelt und mittelst vergoldeter Ringe zahlreiche solche Stäbchen zu einer Batterie an einander gereiht; durch Eintauchen in Essig und Wiederherausheben verwandeln sich die Holzstäbchen in feuchte Leiter. Stärkere Wirkung als Zinkdraht giebt Magnesiumdraht.

VOLTA's Tassensäule[2]). In Gefässe mit Flüssigkeit tauchen je ein Kupfer und ein Zinkstreifen, der Kupferstreifen des ersten und der Zinkstreifen des zweiten Gefässes sind mit einem Kupferbügel oder Draht verbunden u. s. w.

Eine Modification ist die Säule von WOLLASTON[3]); die Zinkstreifen tauchen hier in der Medianebene der Becher hinab, die an einer Seite herabgeführten Kupferplatten biegen unten um und gehen an der anderen Seite wieder bis fast an den Flüssigkeitsspiegel hinauf. Ausserdem sind die oberen Enden aller Platten an einem Holzrahmen befestigt, so dass sie gemeinsam herauf und heruntergelassen werden können.

Bei dem Trogapparat von CRUICKSHANK[4]) sind quadratische, in ihren Flächen aneinander gelöthete Kupfer- und Zinkplatten in die Fugen eines Holztroges eingesetzt; zum Gebrauch giesst man in die Zwischenräume zwischen die Plattenpaare die Flüssigkeit (mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser) und giesst sie am Schluss wieder aus.

Das HARE'sche Spiralelement[5]) ist in der Absicht construirt, die Plattenoberfläche möglichst gross und folglich den Widerstand möglichst klein zu machen. Um trotzdem mit mässig grossen Gefässen auszukommen, sind je ein Kupfer- und Zinkblech unter Zwischenlegung einer Tuchscheibe aufeinandergelegt und dann zu einer Spirale gerollt. Die Stärke der erzeugten Ströme ist dementsprechend sehr beträchtlich und kann, z. B. durch Glühendmachen von Drähten, demonstrirt werden.

Durch eigenartige Form resp. Verbindung der Kupfer- und Zinkplatten zeichnen sich u. a. die Batterien von FARADAY[6]) und YOUNG[7]) aus; durch erstmalige Anwendung amalgamirten Zinks diejenige von STURGEON[8]).

In den Elementen von POGGENDORFF[9]), SMEE[10]) u. A. wird die Absicht, die Abscheidung von Wasserstoff am Kupfer zum wenigsten auf ein geringeres Maass zurückzuführen, dadurch zu erreichen gesucht, dass das Kupfer oder ein anderes an seine Stelle tretendes Metall mit einer in dieser Hinsicht vortheilhaften Oberfläche versehen wird. So kann man die Kupferplatten mit feinem metallischem

---

[1]) PULVERMACHER, DINGL. J. 122, pag. 29. 1851.

[2]) VOLTA, GILB. Ann. 6, pag. 345. 1800.

[3]) WOLLASTON, GILB. Ann. 54, pag. 1. 1816.

[4]) CRUICKSHANK, GILB. Ann. 7, pag. 99. 1801.

[5]) HARE, GILB. Ann. 71, pag. 126. 1822.

[6]) FARADAY, Exp. Researches X, § 1124. 1835.

[7]) YOUNG, Phil. Mag. (3) 10, pag. 241. 1837. POGG. Ann. 40, pag. 624.

[8]) STURGEON, vgl. POGG. Ann. 40, pag. 628. 1837.

[9]) POGGENDORFF, POGG. Ann. 51, pag. 384. 1840.

[10]) SMEE, Phil. Mag. 16, pag. 315. 1840. POGG. Ann. 51, pag. 375. Eingehende Untersuchungen über dies Element sind in neuester Zeit von EXNER (Wien. Ber. 1879 und WIED. Ann. 10, pag. 265. 1880), FROMME (WIED. Ann. 12, pag. 399. 1881) und HALLOCK, In.-Diss. Leipzig (Würzburg) 1882, angestellt worden (s. auch w. u.).

(z. B. elektrolytisch) niedergeschlagenem Kupferpulver überziehen, oder man nimmt statt des Kupfers Platin, Silber, Blei oder Eisen und platinirt diese Metalle, d. h. man überzieht sie mit Platinschwamm; oder endlich, man nimmt amalgamirtes Eisen, oder selbst gewöhnliches Eisen, bei welchem die Abscheidung von Wasserstoff immer noch geringer ist als bei Kupfer.

Nach dem Vorschlage FECHNER's[1]) kann man ferner die Kupferplatten mit Salmiaklösung bestreichen; statt des Wasserstoffs setzt sich alsdann der Chlorkupfer an dem Kupfer ab. In ähnlicher Weise bildet sich bei dem aus Kupfer, Schwefelpulver, Salzwasser und Blei bestehenden Element von BLANC[2]) Schwefelkupfer auf dem Kupfer, der Wasserstoff wird hierdurch abgehalten und verbindet sich überdies noch theilweise mit dem Schwefel zu Schwefelwasserstoff.

Sehr verbreitet und in der That ausserordentlich brauchbar, falls es sich nicht um langdauernde und besonders kräftige Wirkungen handelt, ist die Chromsäurekette von BUNSEN[3]). Das positive Metall ist amalgamirtes Zink, das negative Gaskohle von den Wänden der Gasretorten oder noch besser Kohle, die durch Glühen von Backkohlen und Coaks, Tränken mit Zuckerlösung und Erhitzen bis zur Weissgluth hergestellt ist — eine Kohle, welche sich durch Homogenität, Festigkeit, stark negativ elektrisches Verhalten und relativ geringen Widerstand auszeichnet. Als Flüssigkeit dient eine Lösung von doppelt chromsauren Kali mit verdünnter Schwefelsäure, und zwar am besten 1 Gewichtstheil von jenem und 2 Theile von dieser auf 12 Theile Wasser. Man stellt diese Elemente je nach den Umständen in verschiedener Grösse und Form her und vereinigt sie häufig zu Tauchbatterieen. Wesentlich ist die Herstellung guter Contakte zwischen den Kohlen- und den Fortleitungsdrähten, sowie die Erneuerung der Lösung, sobald sie dunkel geworden ist. Modificationen sind die Batterien von POGGENDORFF, DUCRETET, TROUVÉ, GRENET, LAURIE, PARTZ u. s. w.; sie unterscheiden sich von der BUNSEN'schen theils durch die Form der festen Bestandtheile, theils durch das Mischungsverhältniss der Lösung (z. B. GRENET 1 Kali und 3 Schwefelsäure auf 10 Wasser), theils endlich durch weitere Zusätze zu dieser Lösung, Aenderungen, durch welche entweder die Stärke oder die Constanz der Wirkung, jedoch nicht wesentlich, erhöht wird. Eine sehr eingehende Untersuchung der Verhältnisse dieser Batterie hat neuerdings LANDMANN[4]) geliefert.

Das Element von PABST[5]) besteht aus mit Eisenoxyd präparirter Kohle, 10proc. Eisenchloridlösung und einem Eisenkolben, der unter diesen Umständen sich sehr lange hält.

Für viele Zwecke und namentlich in der Praxis verwendbar ist das LECLANCHÉ'sche Element[6]). Es besteht aus einer Zinkplatte, concentrirter Salmiaklösung und einer Mischung von Braunstein, Gaskohle und Schellack, entweder in Pulver- oder in Cylinderform; diese Mischung befindet sich in einem Thoncylinder, der ausserdem die Salmiaklösung theils im Innern enthält, theils aussen von ihr umgeben ist. BEETZ[7]) hat derartige Elemente kleinen Formats (mit Fort-

[1]) FECHNER, Maassbestimmungen üb. d. galv. Kette. Leipz. 1831, pag. 62.

[2]) BLANC, Compt. rend. 60, pag. 656. 1865.

[3]) BUNSEN, vergl. WIEDEMANN, Elektricität I, pag. 740 ff. Daselbst auch die Literatur der Modifikationen.

[4]) LANDMANN, Verh. Ver. z. Bef. d. Gewerbfleisses 1888.

[5]) PABST, Centr. Z. f. Opt. u. Mech. 7, pag. 222. 1886.

[6]) LECLANCHÉ, Compt. rend. 87, pag. 329. 1878.

[7]) BEETZ, s. WIEDEMANN, Elektricität I, pag. 749.



lassung der Thonzelle) zu handlichen Batterieen zusammengestellt, die besonders zu medicinischen Zwecken viel benutzt werden.

Eine gewisse Mittelstellung zwischen den bisher besprochenen und den dann zu nennenden Ketten nehmen einige Elemente ein, welche man nach Belieben und je nach der speciellen Anordnung als drei- oder viergliederig bezeichnen kann, und die in der That nicht nur den bisher beschriebenen an Constanz weit überlegen sind, sondern es selbst mit den eigentlich constanten Ketten in dieser Hinsicht aufnehmen können.

Die erste dieser Ketten ist die von LATIMER CLARK[1]); ihre Constanz beschränkt sich zwar auf den stromlosen Zustand oder schwachen Stromdurchgang, ist aber alsdann auch sehr bemerkenswerth. Am Boden des Gefässes befindet sich Quecksilber, welches als negatives Metall dient, und in welches aus einer seitlichen Röhre ein zur Fortleitung der Elektricität dienender Platindraht mündet; über dem Quecksilber befindet sich ein breiartiges Gemenge aus Zinksulfat und Quecksilbersulfat; in diesen Brei endlich taucht als positives Metall ein Zinkstab.

Die Chlorsilber-Elemente, welche fast gleichzeitig von PINCUS[2]) einerseits und WARREN DE LA RUE und MÜLLER[3]) andererseits construirt wurden, unterscheiden sich im wesentlichen nur dadurch, dass die Füllung dort mit Schwefelsäure oder Kochsalzlösung, hier mit Salmiaklösung erfolgt; positives Metall ist Zink (dort als Platte, hier als Cylinder), negatives ist Silber mit Chlorsilber (dort auf den Gefässboden gestellter Silberbecher mit Chlorsilberfüllung, hier von Chlorsilber umgebener Silberdraht). Der aus dem Lösungswasser abgeschiedene Wasserstoff reducirt, ehe er sich am Silber ansetzen kann, das Chlorsilber, bildet mit dem Chlor desselben Salzsäure, und das Silber scheidet sich als feines Pulver aus; hierdurch erklärt sich die Constanz. Aus solchen Elementen haben WARREN DE LA RUE und MÜLLER kolossale Batterien aufgebaut; die grösste bestand aus 3240 Elementen und ergab z. B. die für galvanische Elektricität sehr beträchtliche Schlagweite von 1·6 Millim.

Elemente mit zwei Flüssigkeiten. DANIELL'sches Element[4]). Es ist dies nicht nur das (von einigen Vorläufern abgesehen) älteste viergliedrige, sondern auch das am häufigsten angewandte unter allen Elementen. Es besteht aus Kupfer in Lösung von Kupfervitriol, Zink in verdünnter Schwefelsäure und einem die beiden Flüssigkeiten trennenden porösen Thoncylinder; das Zink wird als massiver Cylinder von kreis- oder kreuzförmigem Querschnitt, das Kupfer in Gestalt eines zu einem Cylinder zusammengerollten Blechs verwandt; das Zink wird amalgamirt, die Schwefelsäure nimmt man am besten 5 bis 10proc. (da sonst das Zink zu stark angegriffen wird), die Kupferlösung möglichst concentrirt bei längerem Gebrauch eventuell unter Nachschüttung von Salz; es ist vortheilhaft, erst die Säure in die Thonzelle und dann erst das Kupfervitriol in das Gefäss zu giessen; die Thonzellen sind nach dem Gebrauch längere Zeit hindurch in Wasser zu legen.

Die wichtigeren Modifikationen des DANIELL'schen Elementes sind die von BECQUEREL (Zink in Lösung von Zinkvitriol, also von dem eigentlichen DANIELL-schen Element, nachdem dessen Wirksamkeit einmal begonnen hat, gar nicht verschieden; BUFF[5]) (Quecksilber mit allmählich sich auflösendem Zink am Boden

[1]) LATIMER CLARK, Proc. R. Soc. 20, pag. 444. 1878.

[2]) PINCUS, POGG. Ann. 135, pag. 167. 1868.

[3]) WARREN DE LA RUE u. MÜLLER, POGG. Ann. 135, pag. 496. 1868, u. 157, pag. 290. 1876.

[4]) DANIELL, Trans. R. Soc. 1836 (1), pag. 117; POGG. Ann. 42, pag. 272.

[5]) BUFF, Ann. Chem. Pharm. 85, pag. 4 1853.



des Gefässes, darüber Lösung von Zinkvitriol, in dieses eintauchend eine durch eine Blase geschlossene Röhre mit Kupfervitriol, Kupferdraht); SIEMENS[1]) (zwischen Kupfer und Zink Diaphragma aus Papiermasse, welche mit Schwefelsäure und dann mit Wasser behandelt und zuletzt stark ausgepresst wird); CALLAUD[2]) (Zinkring in Bittersalz oder Zinkvitriol); KRÜGER (Bleiplatte statt des Kupfers, sonst wie CALLAUD, Element der Deutschen Reichstelegraphie); MEIDINGER[3]) (zwei Formen: 1) kleines Gefäss mit Kupferring, Kupfervitriollösung und hineinragender, mit Stücken desselben Salzes gefüllter Röhre steht am Boden des grösseren mit Bittersalzlösung gefüllten und einen Zinkring enthaltenden Glases, 2) mit Stücken von Kupfervitriol gefüllte Sturzflasche, auf dem Rand des grossen Glases aufsitzend und in das kleine Glas hineinreichend); VARLEY, MINOTTO[4]) (»Sandelement«), REMAK, TROUVÉ u. s. w.

GROVE'sches Element[5]). Das positive Metall ist zwar nach wie vor Zink in Schwefelsäure, das negative jedoch Platin in rauchender Salpetersäure. Der an dem Platin auftretende Wasserstoff tritt mit der Salpetersäure in Wechselwirkung, es bildet sich einerseits Wasser, andererseits Untersalpetersäure, welche sich theils in der Salpetersäure auflöst, theils aber in der Gestalt sehr unangenehmer Dämpfe entweicht; dies ist der Nachtheil dieser Kette gegenüber der DANIELL'schen, der Vortheil ist die stärkere Wirkung, die Constanz ist annähernd die gleiche. Der Zinkcylinder, aus einer Zinkplatte gerollt und die Schwefelsäure befinden sich hier ausserhalb, zwischen Thonzelle und Gefässwand, Platin und Salpetersäure in der Thonzelle, ersteres meist als Blech mit kreis-, kreuz- oder am besten *S* förmigem Querschnitt; über die Zelle legt man aus dem erwähnten Grunde einen Porzellandeckel, den man eventuell sogar einkittet und verlöthet. Das Platin kann man auch durch platinirte Bleiplatten, die Salpetersäure durch ein Gemisch von Salpetersäure mit Schwefelsäurehydrat (1 : 2) ersetzen, ohne dass die Grösse und Constanz der Wirkung litte.

Die wichtigste Modifikation der GROVE'schen Kette ist das BUNSEN'sche Element[6]), das wohl neben dem DANIELL'schen am meisten benutzt wird. Der einzige wesentliche Unterschied ist der, dass das theure Platin durch die billige Gaskohle ersetzt ist. Die Elemente werden in verschiedenen Formen hergestellt, unter denen die von SIEMENS und HALSKE und von STÖRER angegebenen für die Zusammenstellung von Batterien, wobei es auf gute Contakte ankommt, besonders vortheilhaft sind.

Andere Abänderungen sind die von HAWKINS[7]) (»passives« Eisen als negatives Metall), UELSMANN[8]) (Siliciumeisen), POGGENDORFF[9]) (Kohle in einer Lösung von doppeltchromsaurem Kali mit verdünnter Schwefelsäure) u. s. w.

Von den übrigen viergliedrigen Elementen sind noch folgende nennenswerth: Element von PONCI[10]), Eisen in Lösung von Eisenchlorür, Kohle in Eisenchlorid.

---

1) SIEMENS u. HALSKE, POGG. Ann. 108, pag. 608. 1859.

2) CALLAUD, vergl. DU MONCEL, Cosmos 20, pag. 94. 1861. Die neueste Form ist die von DELONG, Lum. él. 33, pag. 446. 1889.

3) MEIDINGER, POGG. Ann. 108, pag. 602. 1859. — DINGL. J. 219, pag. 63. 1876.

4) MINOTTO, DINGL J. 171, pag. 235. 1864.

5) GROVE, POGG. Ann. 48, pag. 300. 1839.

6) BUNSEN, POGG. Ann. 54, pag. 417 u. 55, pag. 265. 1842.

7) HAWKINS, Phil. Mag. 16, pag. 115. 1840.

8) UELSMANN, Polyt. Notizbl. 36, pag. 285. 1881.

9) POGGENDORFF, POGG. Ann. 53, pag. 345. 1841.

10) PONCI, Elettricista 1, pag. 334. 1877.

Element von MARIÉ DAVY[1]); Zink in Wasser, Kohle in einem Brei von schwefelsaurem Quecksilberoxydul. Wie man sieht, hat dies Element einige Aehnlichkeit mit dem von LATIMER CLARK.

NIAUDET'sche Kette[2]); ein amalgamirter Zinkcylinder in Kochsalzlösung umgiebt einen Cylinder von porösem Thon oder Pergamentpapier; letzterer enthält eine Kohlenplatte und ist mit Chlorkalk gefüllt. Dieses Element ist vielfach im Gebrauch.

Element von LALANDE und CHAPERON[3]). Eine der verschiedenen Formen ist folgende: Am Boden des Glases ein Kupfercylinder mit Kupferoxyd, am Deckel des Glases der Zinkkörper, Füllung mit Kalilauge. Bei einer anderen Form ist das Kupferoxyd mit etwas Magnesiumchlorür gemischt und zu zwei am kupfernen Deckel des Gefässes sitzenden Platten gepresst, zwischen denen sich die Zinkplatte befindet. Bei einer dritten Form ist das Gefäss selbst aus Kupfer oder Eisen, das Kupferoxyd liegt auf dem Boden, ein spiralig gewundener Zinkstreifen ist an dem isolirten Deckel befestigt, und die Füllung ist Pottaschelösung von 30 bis 40 Prozent. Die Constanz ist selbst bei Stromdurchgang tagelang eine fast vollständige.

Element von DUN; Zinkcylinder in Kalilauge, darin eine Kohlenzelle mit Kohlenstückchen, übermangansaurem Kali und Auffüllung von Kalilauge; die Wirkung nimmt anfangs rasch ab, bleibt aber dann ziemlich lange constant.

Element von J. REGNAULD; amalgamirtes Zink in verdünnter Schwefelsäure, Cadmium in Cadmiumsulfat.

Element von HOWELL; amalgamirtes Zink in Ammoniumsulfat (25 *gr* pro Liter Wasser), Kohle, Braunstein, Mangansulfat in Schwefelsäure; Wirkung sehr kräftig.

Element von MORTAUD; amalgamirtes Zink in verdünnter Schwefelsäure, Kohle mit Bleisuperoxyd. Anscheinend das stärkste bis jetzt bekannte Element der Praxis.

Ferner die Elemente (sämmtlich Deutsche Reichspatente) von ARON, C. VON NEUMANN, EISENMANN (1887), A. SCHMIDT (1890) u. s. w., deren Beschreibung in den letzten Jahrgängen der Elektrot. Zeitschr. gegeben ist.

Trockenelemente. Eine besondere Stellung nehmen die sogen. Trockenelemente ein, bei denen zur Erleichterung des Transports der oder die Leiter zweiter Klasse in fester Form angewendet werden, und deren Vorbild die ZAMBONI'sche Säule ist; da sie jedoch ein überwiegend technisches Interesse darbieten, seien hier nur diejenigen kurz genannt, welche sich neuerdings verhältnissmässig gut bewährt haben. Element von SKRIWANOFF: Kohlenplatte, darüber eine Paste, erhalten durch Zusammenschmelzen von 10 Thln. Ammoniumquecksilberchlorid, 3 Thln. Kochsalz, $\frac{1}{4}$ Thl. Chlorsilber, Zerpulvern und Anrühren mit Zinkchlorid, darüber Asbest oder Löschpapier, darüber endlich Zink. Element von GAIFFE: Silberplatte und Zinkplatte, dazwischen Schichten von Chlorsilber und mit Zinkchloridlösung (1 Procent) getränktem Filtrirpapier. Ferner die Trockenelemente von DUN, GASSNER[4]), EDELMANN[5]) (DANIELL in Taschenformat),

---

[1]) MARIÉ DAVY, Compt. rend. 49, pag. 1004. 1859. DINGL. J. 155, pag. 293.

[2]) NIAUDET, Compt. rend. 89, pag. 703. 1879.

[3]) LALANDE u. CHAPERON, vgl. GRAWINKEL, Hilfsb. f. Elektrot. pag. 335. Neueste Form von EDISON, El. Zeitschr. 1890, pag. 377.

[4]) Verschiedene Formen, s. C.-Bl. f. El. 9, pag. 154. 1887. — 12, pag. 69. 1889.

[5]) EDELMANN, C.-Bl. f. El. 9, pag. 145. 1887.



Wolff[1]), Keiser und Schmidt, Bender[2]) (Chlorammonium mit Kreide), Hartmann und Braun[3]) u. s. w. Uebrigens kann man auch die meisten feuchten Elemente in trockene verwandeln, indem man z. B. nach Desruelles Asbest oder nach Germain Cellulose anwendet, um die Flüssigkeiten aufsaugen zu lassen, was bekanntlich in sehr hohem Maasse (bei Cellulose bis zum 11 fachen Gewicht) geschieht.

Gaselemente. Von diesen zuerst von Grove construirten Elementen ist schon im vorigen Artikel die Rede gewesen (pag. 109 u. 128). Neuerdings ist diese Idee von verschiedenen Seiten wieder aufgenommen worden, so von Lord Rayleigh[4]), Kendall[5]), Mond und Langer[6]). Nach Lord Rayleigh senkt man in einen weiten Trog mit Flüssigkeit zwei Platindrahtnetze soweit ein, dass sie gerade benetzt werden; eines der Netze ist der Luft ausgesetzt, das andere befindet sich unter einem von Wasserstoff durchströmten Raum. Auch in den beiden anderen Fällen handelt es sich um Wasserstoff resp. Sauerstoff, um letzteren auch in den, nur uneigentlich hierhergehörigen »Sauerstoffzellen« von W. Wolff[7]). Dagegen beruht das neuerdings von Woodhouse und Rawson[8]) construirte Gaselement (»Upward-Batterie«) auf der Einwirkung hindurchziehenden Chlorgases[9]) auf (nicht amalgamirtes) Zink. Zwischen dem glasirten Gefäss und dem Thoncylinder befindet sich luftdicht abgeschlossene Retortenkohle, in dem Thoncylinder Zink in reinem Wasser, das Chlorgas strömt aus einem Reservoir von unten in das Element ein, oben heraus in das nächste Element der Batterie u. s. w., das sich sammelnde flüssige Zinkchlorid wird durch ein Rohr abgeführt, die im letzten Element sich ansammelnde Luft durch einen selbstthätigen Ejektor; die Wirkung ist sehr stark und ausserordentlich constant.

Brom-Elemente. Diese sowohl theoretisch interessanten, als praktisch aussichtsreichen Elemente benutzen das Brom theils frei, theils als Zusatz zu Lösungen; als Elektroden dienen Platin oder Kohle und Zink. Das Element von Koosen[10]) besteht z. B. aus einem Wellblech von Platin, halb in Brom tauchend, halb herausragend, darüber einer Thonplatte, darüber Schwefelsäure, in der ein Thoncylinder mit Zink steht, darüber endlich Petroleum als Abschluss; ein an das Platinblech anschliessender Platindraht ist nach aussen durchgeführt. In dem Element von Zenger[11]) steht Kohle in einer Zelle mit Eisenchloridlösung, welcher Brom zugesetzt wird, das Zink in verdünnter Salzsäure. Kugel[12]) wendet Lösungen von Bromzink oder Haloidsalzen an und setzt freies Brom zu. Alle diese Elemente zeichnen sich durch Stärke und Constanz der Wirkung aus. In gewisser Hinsicht stehen sie natürlich den eben erwähnten Chlor-Elementen nahe.

Selen-Elemente. Das Selen hat die merkwürdige Eigenschaft, im be-

---

1) Fabricirt von A. Lessing in Nürnberg.

2) Bender, El. Z. 10, pag. 607. 1889.

3) Hartmann u. Braun, El. Zeitschr. 1889, pag. 415.

4) Lord Rayleigh, Proc. Cambr. Phil. Soc. 4, pag. 198. 1884.

5) Kendall, Chem. News 49, pag. 49. 1883.

6) Mond und Langer, El. Zeitschr. 1889, pag. 454.

7) W. Wolff, Ueb. Sauerstoffzellen. In.-Diss. Freiburg 1888.

8) Woodhouse u. Rawson, Centrbl. f El. 4, pag. 473. 1886.

9) Vorarbeiten, betr. die Wirkung des Chlors, sind u. A. von Beetz und Macaluso (Ber. Sächs. Ges. 1873, pag. 313), gemacht worden.

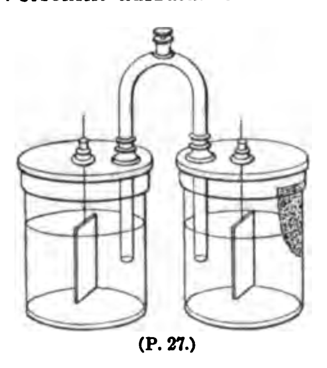
10) Koosen, Wied. Ann. 23, pag. 349. 1884.

11) Zenger, Lum. él. 15, pag. 137. 1885.

12) Kugel, Ueb. d. elektromotorische Wirkung des Broms. In.-Diss. Jena (Lüdenscheid) 1889.

lichteten Zustande eine elektromotorische Kraft gegen den unbelichteten Zustand zu entwickeln, und hierauf beruht die Construction der »Selenzellen«. Da die Behandlung der Frage in die »Photo-Elektricität« gehört, muss es hier an dem Hinweise auf die Arbeiten von ADAMS und DAY, FRITTS, KALISCHER, RIGHI [1]) genügen.

Normal-Elemente. Für zahlreiche wissenschaftliche und praktische Zwecke bedarf man, um entweder mit ihm direkt zu operiren oder die benutzten Elemente mit ihm zu vergleichen, eines Normalelementes, d. h. eines Elementes von numerisch bekannter, auf absolutes Maass (s. u.) zurückgeführter Wirkung, auf deren Constanz man sich in jedem Falle verlassen kann. Dazu gehört, dass die elektromotorische Kraft unabhängig sei 1) von der Zeit, 2) von der Temperatur, 3) von dem offenen oder geschlossenen Zustande der Schliessung und, was hiermit zusammenhängt, von der Stärke des hindurchgehenden Stromes. Ein Element, welches allen diesen Bedingungen streng genügte, giebt es bis jetzt nicht und dürfte auch nicht gefunden werden, da insbesondere die letzte Bedingung vollständiges Fehlen der Polarisation voraussetzt; man wird sich also damit begnügen müssen, die genannten Forderungen möglichst annähernd zu erfüllen. Nebenbei wird man gut thun, es so einzurichten, dass das Element entweder ein für allemal zusammengestellt bleibt, so dass es jeder Zeit gebrauchsfertig ist, oder dass wenigstens die jedesmalige Zusammenstellung mühelos ist, selbst unter Berücksichtigung des Umstandes, dass dabei alle Einzelheiten (räumliche und Grössenverhältnisse, Mischung, Concentration u. s. w.) genau nach zahlenmässiger Vorschrift auszuführen sein werden. Schon aus letzterem Grunde, sodann aber wegen der damit verbundenen zeitlichen Inconstanz sind Thonzellen und ähnliche Diaphragmen bei Normalelementen zu vermeiden; es ist nicht eine Zelle genau so wie die andere, und mit der Zeit ändert sich jede in einer der Berücksichtigung nicht zugänglichen Weise. Die Polarisationsgefahr kann man sehr herabmindern, indem man dem Element einen grossen Widerstand giebt, was es aber natürlich für manche Zwecke unbrauchbar macht. Hiervon abgesehen sind die meisten bisher benutzten oder vorgeschlagenen Normalelemente specielle Formen oder Modificationen der Elemente von DANIELL, CLARK und WARREN DE LA RUE. Hier seien folgende angeführt:


(P. 27.)

1) DANIELL-Element von RAOULT [2]) (Fig. 27). Zwei cylindrische Gläser von 10 *cm* Weite und 12 *cm* Höhe sind etwas über die Hälfte, das eine mit Lösung von chemisch reinem Zinkvitriol (gleiche Theile Salz und Wasser), das andere mit concentrirter Lösung von reinem Kupfervitriol gefüllt, die Glasdeckel enthalten je eine centrale und je eine seitliche Durchbohrung, letztere einander zugewandt; durch jene ragen eine amalgamirte Zinkplatte resp. eine Kupferplatte nicht ganz bis zu ihren oberen Rändern in die Flüssigkeit hinein, diese sind durch eine beiderseits eintauchende und durch angesiegelte Thonplatten verschlossene oder besser in umgebogene Capillaren endende Röhre verbunden, die ebenfalls mit Zinkvitriollösung gefüllt und nach dem Gebrauch beiderseits durch Hähne abgeschlossen wird; in dem Gefäss mit Kupfer befindet sich endlich noch ein Porzellansieb mit Krystallen von Kupfervitriol.

---

[1]) RIGHI, Studi offerti da Padova a Bol. 3. 1888. Daselbst auch die frühere Literatur.
[2]) RAOULT, Ann. chim. phys. (4) 2, pag. 345. 1864.

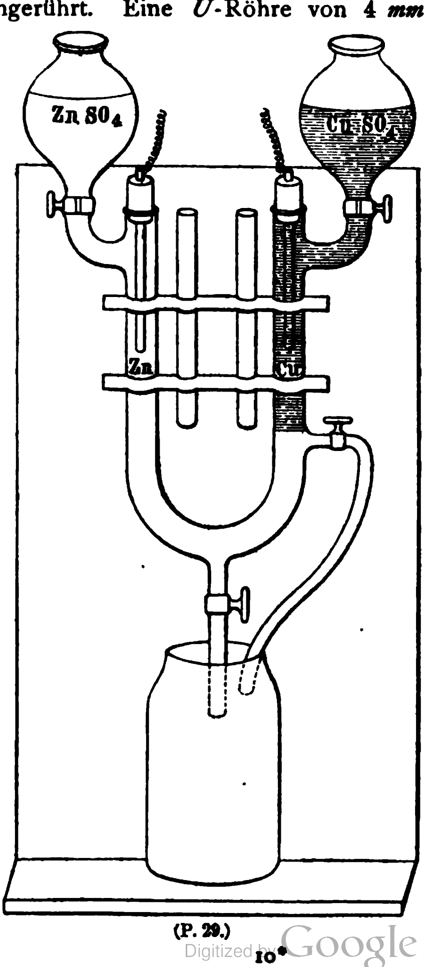
2) Daniell-Element von Kittler[1]). Von dem erstgenannten nicht wesentlich verschieden; amalgamirtes reines Zink in Schwefelsäure von 1·075 spec. Gew. bei 18° C., reines Kupfer in Kupfervitriol von 1·195 spec. Gew.

3) Daniell-Element von Lodge[2]) (Fig. 28). In ein Glas mit verdünnter Zinkvitriollösung taucht eine unten offene, einen Zinkstreifen enthaltende Glasröhre, mit ihr zusammengebunden ist eine oben offene, ganz eintauchende Röhre, in deren Kupfervitriol Krystalle ein oberhalb isolirend umhüllter Kupferdraht durch den Deckel hineinragt; nach dem Gebrauch wird die zweite Röhre mit ihrem Rande aus der Lösung emporgehoben, sie kann sogar, einmal befeuchtet, auch während des Gebrauchs oben bleiben, die Feuchtigkeit vermittelt alsdann die Wirkung; auch kann die unten offene Röhre in eine Spitze ausgezogen werden.

(F. 28.)

4) Trockenes Daniell-Element von Beetz[3]). Feiner Alabastergyps wird einerseits mit concentrirter Kupfervitriollösung, andererseits mit concentrirter Zinkvitriollösung zu der bei Abgüssen gebräuchlichen Consistenz angerührt. Eine *U*-Röhre von 4 *mm* Durchmesser und 22 *cm* Schenkellänge wird zum einen Theil mit dem einen Brei und, nachdem er erstarrt ist, zum anderen Theil mit dem anderen Brei angefüllt, so dass sie sich unmittelbar berühren. Vor dem Erstarren wird in den Kupferbrei ein Kupferdraht, in den Zinkbrei ein Zinkdraht gesteckt und schliesslich der oberste Theil jenes Schenkels mit Paraffin angefüllt. Die Beetz'schen Elemente sind unter den verschiedensten Umständen sehr constant und daher überall brauchbar, wo der sehr grosse Widerstand nichts schadet. Später wurden noch einige Aenderungen angebracht, die Lösung etwas verdünnter genommen, die Zinkdrähte an der Spitze amalgamirt und im übrigen mit Schellack überzogen; auch hat Beetz kleine derartige Elemente zu sehr handlichen Batterieen zusammengestellt.

5) Daniell-Element von Fleming[4]) (Fig. 29). *U*-förmige Röhre mit Stöpseln für den unamalgamirten Zinkstab und den



(F. 29.)

[1]) Kittler, Wied. Ann. 17, pag. 871. 1882.

[2]) Lodge, Phil. Mag. (5) 5, pag. 1. 1878.

[3]) Beetz, Wied. Ann. 22, pag. 402. 1884; 26, pag. 13. 1885.

[4]) Fleming, Centrbl. f. El. 8, pag. 711. 1886; 10, pag. 684. 1888.

elektrolytischen Kupferstab, ferner mit Zuflussballons für Zinksulfatlösung (55·5 Thle. Salz und 44·5 Thle. Wasser, spec. Gew. 1·2 bei 20° C.), und die Kupfersulfatlösung (16·5 Thle. Salz und 83·5 Thle. Wasser, spec. Gew. 1·1 bei 20° C.), ein Abflussrohr im unteren Theile, der vom Zinksulfat angefüllt ist (ebenso wie der eine Schenkel), ein zweites am anderen Schenkel an der Grenzschicht der beiden Lösungen; ist die Grenzschicht verschwommen, so lässt man etwas Kupferlösung ab und lässt zum Ersatz aus dem Ballon nachfliessen. Beim Nichtgebrauch steckt man die Metallstäbe in die Röhren *a* und *b*.

Andere Normal-DANIELL's sind von POPPER (1887) und BURTON (1888) vorgeschlagen worden.

6) Normalelement von LATIMER CLARK[1]). Das Glasgefäss erhält 2 *cm* Weite, einen Paraffinstöpsel, und durch diesen hindurch geht erstens der in eine Glasröhre eingeschmolzene, im Quecksilber zu einem horizontalen Ring gebogene Platindraht, zweitens der in die Paste tauchende Zinkstab. Vor dem Einfüllen wird die Paste mit etwas Quecksilber gekocht und vollständig mit Zinklösung durchtränkt, das Element längere Zeit zum Sieden erhitzt, etwas Paraffin aufgefüllt und der Stöpsel aufgedrückt. Eine Form dieses Elementes, die thermisch constanter ist, ist die von CARHART[2]).

7) v. HELMHOLTZ'sches Calomelelement[3]). An die Stelle der CLARK'schen Paste tritt Chlorzinklösung (5 bis 10%) mit fein gepulvertem Calomel (Quecksilberchlorid).

8) Normalelement von WARREN DE LA RUE (s. o.). Zinkstreifen und Silberstreifen gehen durch den Paraffinstöpsel des Gefässes hindurch, der Silberstreifen ist in Chlorsilber eingegossen und mit Pergamentpapier umhüllt; die Salmiaklösung im Mischungsverhältniss von 1 : 40.

9) Abänderung von GAIFFE[4]). Füllung mit Chlorzinklösung von 1·07 spec. Gew. Sonst wie oben.

10) Normalelement von GOUY[5]). Quecksilber, Quecksilberoxyd, Zinkvitriol, Zink.

Bestimmung der elektromotorischen Kraft.

Man drückt die elektromotorische Kraft entweder in absolutem Maasse aus oder indem man die elektromotorische Kraft eines Normalelements, z. B. eines DANIELL'schen als Einheit wählt; dementsprechend enthält auch die Aufgabe die elektromotorische Kraft zu bestimmen zwei verschiedene Aufgaben in sich, nämlich die Bestimmung absoluter elektromotorischer Kräfte und die Vergleichung elektromotorischer Kräfte. In ersterer Hinsicht ist zu bemerken, dass die absolute elektromotorische Kraft zwar direkt mechanisch (elektrostatisch) als Differenz von Potentialen definirt werden kann, dass sie aber meist indirekt definirt wird, nämlich als ihre Einheit diejenige, welche in einer Schliessung vom Widerstande 1 den Strom von der Stärke 1 erzeugt, wo für Widerstand und Stromstärke absolute (elektromagnetische) Einheiten zu setzen sind (s. w. u.); nur ist diese Einheit für praktische Zwecke viel zu klein, und man rechnet daher nach ihrem Hundertmillionenfachen, für das man den Namen V o l t eingeführt hat, und das der elektromotorischen Kraft eines DANIELL ziemlich nahesteht. Auch bedient

---

1) L. CLARK, s. o.

2) CARHART, Phil. Mag. (5) 28, pag. 420. 1889.

3) v. HELMHOLTZ, Wiss. Abh. 2, pag. 980.

4) GAIFFE, Centrbl. f. El. 8, pag. 18. 1886.

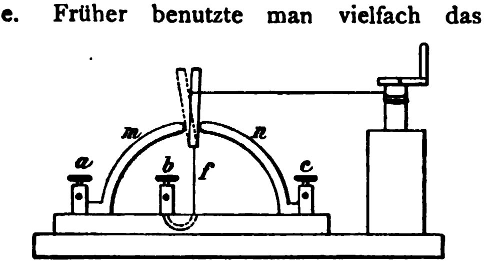
5) GOUY, J. de phys. (2) 7, pag. 532. 1888.



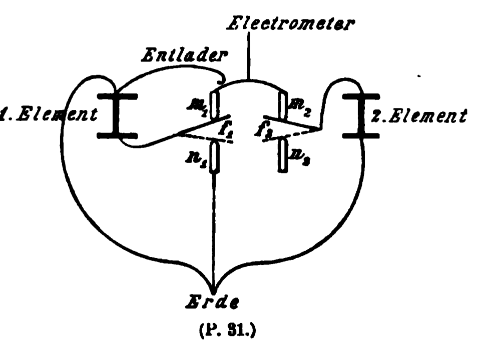
man sich für kleine Kräfte häufig des Ausdrucks »Millivolt«. Ferner ist zu betonen, dass, in Folge der schon mehrfach erwähnten Vorgänge in den Elementen, die elektromotorische Kraft, insbesondere diejenige der sogen. inconstanten Ketten, verschieden ausfällt, je nachdem ein starker, schwacher oder gar kein Strom hindurchfliesst. Die zuverlässigste und einfachste Bedeutung werden die auf elektrometrischem Wege, d. h. bei offenem Element gefundenen Ergebnisse besitzen, ihnen zunächst stehen diejenigen galvanometrischen Methoden (bei denen man es also mit geschlossenen Stromkreisen zu thun hat), bei welchen im entscheidenden Augenblicke der durch das Element gehende Strom gleich Null ist (Compensationsmethoden) und vorher wenigstens der Durchgang starker Ströme vermieden wird[1]), in dritter Reihe stehen die eigentlichen Strommethoden, die unter Anwendung grosser Widerstände, also entweder für Elemente von an sich grossem Widerstand oder in Schliessungen von grossem Widerstand, recht brauchbar sein können und neuerdings ihrer Bequemlichkeit halber wieder mehr in den Vordergrund treten. Strom-Methoden mit kleinen Widerständen aber sind gänzlich zu vermeiden[2]).

Vergleichung elektromotorischer Kräfte. In systematischer Reihenfolge sind die wichtigsten Methoden die folgenden:

1) Elektrostatische Methode. Früher benutzte man vielfach das HANKEL'sche Elektrometer, jetzt hat man in den Quadrantelektrometern von THOMSON, KIRCHHOFF u. s. w. (s. o. Art. »Elektrometrie«) ein weit empfindlicheres und zuverlässigeres Instrument. Man verbindet entweder die beiden isolirten Quadrantenpaare mit den isolirten Polen der Kette, oder man verbindet nur den einen Kettenpol mit dem einen Quadrantenpaar, während man den anderen Pol und das andere Quadrantenpaar zur Erde ableitet; man bestimmt den Ausschlag der constant geladenen Nadel, und zwar einmal für das zu untersuchende Element, das andere Mal für das Normalelement; schliesslich führt man die Reduktion der Ausschläge aus. Dabei kann man sich mit Vortheil des BEETZ'schen Schlüssels[3]) bedienen; in Fig. 30 ist derselbe skizzirt, während Fig. 31 zeigt, wie man zwei solche Schlüssel zu dem vorliegenden Zwecke verwenden kann. Auch das Capillar-Elektrometer ist in manchen Fällen sehr geeignet; da es aber keinen weiten Spielraum hat,



(P. 30.)



(P. 31.)

[1]) Eine direkte Vergleichung der elektrometrischen und der Compensationsmethode hat v. ULJANIN (WIED. Ann. 27, pag. 657. 1886) durchgeführt und gefunden, dass letztere bei geeignetem Verfahren der ersteren nicht wesentlich nachsteht. Dagegen hat STREINTZ (Wien. Ber. (2) 77. 1878) bei seinen Messungen 10—15 % Abweichung zu Ungunsten der Compensationsmethode erhalten.

[2]) Ueber die bei diesen Methoden benutzten galvanischen Messapparate sehe man in dem Art. »Strommessung«, über die Stromgesetze in dem Art. »Elektr. Ströme« nach.

[3]) BEETZ, WIED. Ann. 10, pag. 371. 1880.

d. h. nur kleine Kräfte zu messen gestattet, muss man den grössten Theil der zu bestimmenden Kraft durch Gegenschaltung einer bekannten Kraft ausgleichen (OSTWALD's Compensationsmethode, Compensations-Elektrometer, s. Art. Elektrometrie).

2) OHM'sche Strommethode. In die Schliessung des Elementes E bringe man ein Galvanoskop und einen derartigen Zusatzwiderstand, z. B. einen Rheostaten, dass der Ausschlag der Nadel eine passende Grösse erhält; alsdann ersetzt man das Element durch dasjenige, mit welchem es verglichen werden soll (elektromotorische Kraft e), und ändert den Zusatzwiderstand so ab, dass der Ausschlag wieder der frühere wird; ist der Widerstand der ganzen Schliessung beim ersten Versuche W, beim zweiten w, so ist:

$$E : e = W : w.$$

Nimmt man, was schon aus den eingangs erwähnten Rücksichten geboten ist, die Rheostatenwiderstände sehr gross, so kann man sie gradezu mit W und w identificiren, unter Vernachlässigung des Widerstandes der Zuleitungsdrähte und der Elemente selbst; für letztere kann man eventuell auch die vielfach bekannten Durchschnittswerthe hinzufügen; die Genauigkeit des Resultats wird von dem Verhältniss der vernachlässigten Widerstände und von der Empfindlichkeit des Galvanoskops abhängen.

3) FECHNER's Strommethode. Statt des Galvanoskops muss man hier ein wirkliches Galvanometer einschalten, aus dessen Ausschlägen man die betreffenden Stromstärken I und i ableiten kann; es ist dann:

$$\frac{E}{e} = \frac{IW}{iw};$$

W und w macht man wieder sehr gross, und es gelten dann wieder die obigen Erwägungen.

4) FECHNER's Methode der Summe und Differenz. Verträgt die elektromotorische Kraft der zu vergleichenden Elemente stärkere Ströme, so kann man auch mit einem unempfindlichen Galvanometer auskommen, ohne doch den Widerstand der Elemente berücksichtigen zu müssen, und zwar mittelst des Kunstgriffes, dass man die beiden Elemente das eine Mal gleichgerichtet (+ —, + —), das andere Mal entgegengesetzt (+ —, — +) einschaltet und die Stromstärken misst; der Widerstand ist dann in beiden Fällen derselbe und folglich:

$$\frac{E+e}{E-e} = \frac{I}{i},$$

also

$$\frac{E}{e} = \frac{I+i}{I-i}.$$

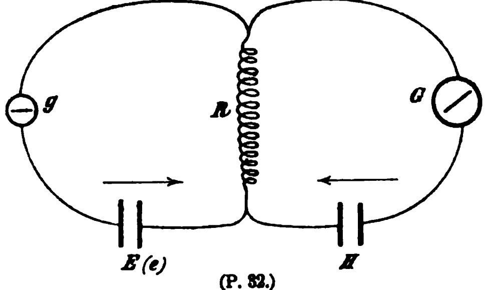
5) Andere Strommethoden, die aber mit Recht weniger Anwendung finden, sind die von RAOULT (Derivationsmethode), WHEATSTONE, POGGENDORFF und BOSSCHA (Brückenmethode) u. s. w.

6) Compensationsmethode von POGGENDORFF[1]). Die beiden Elemente E und e werden hier nicht direkt mit einander, sondern jedes mit einem an Stärke jedem von beiden überlegenen Hilfselement H verglichen. Die Anordnung

---

[1]) Diese Methode hat zahlreiche Abänderungen erfahren, die aber nur zum geringsten Theile Verbesserungen sind. Die obige Anordnung wird am häufigsten benutzt und meist schlechthin POGGENDORFF'sche genannt, ist aber auch schon eine Modification der ursprünglich von diesem angegebenen. POGGENDORFF, POGG. Ann. 54, pag. 161. 1841.

und Stromrichtungen zeigt Fig. 32; g ist ein Galvanoskop, G ein Galvanometer, der Rheostatenwiderstand R wird bei Einschaltung von E auf denjenigen Werth W und bei Einschaltung von e auf denjenigen Werth w gebracht, bei welchem der Strom links null ist; sind alsdann die rechts erhaltenen Stromstärken I und i, so ist:

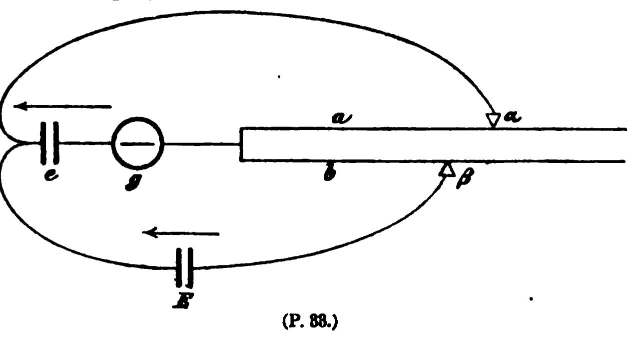


(P. 32.)

$$\frac{E}{e} = \frac{IW}{iw}.$$

Sind die gefundenen Rheostatenwiderstände zu klein im Interesse der Genauigkeit oder die Ausschläge des Galvanometers zu gross, so schaltet man noch rechts einen Widerstand w_0 ein, der aber in die Formel natürlich nicht eingeht; auch kann man zur Controlle Messungen mit verschiedenen w_0 ausführen und aus den gefundenen Zahlen die Mittelwerthe bilden.

7) Compensationsmethode von BOSSCHA[1]) (Fig. 33). a und b sind Platindrähte, welche links zusammenhängen, und auf denen die verschiebbaren Contakte α und β ruhen; E ist das stärkere Element, welches constant sein muss, e das schwächere, welches inconstanten Charakters sein darf. Bei jeder Stellung von α giebt es eine bestimmte Stellung von β, bei welcher das Galvanoskop g stromlos wird. Macht man zwei derartig zusammengehörige Stellungen von α und β ausfindig, und sind die entsprechenden Drahtlängen a_1 und b_1 resp. a_2 und b_2, so hat man:



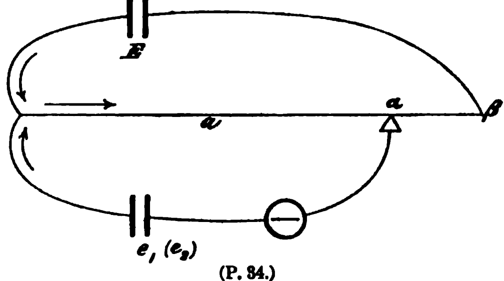
(P. 33.)

$$\frac{E}{e} = 1 + \frac{b_1 - b_2}{a_1 - a_2},$$

oder auch, wenn man die Differenzen der beiden Einstellungen auf dem Drahte a und der beiden Einstellungen auf dem Drahte b, auf die es offenbar allein ankommt, mit c und d bezeichnet:

$$\frac{E}{e} = \frac{c + d}{c}.$$

Die Methode von DU BOIS-REYMOND[2]) ist in ihrer ursprünglichen Form eine Modification der POGGENDORFF'schen, der Punkt β ist dann ein fester Contakt (Fig. 34); macht man ihn beweglich, so verwandelt sie sich in eine Modification der BOSSCHA'schen Methode. Im ersteren Falle nimmt man für E eine Hilfs-



(P. 34.)

[1]) BOSSCHA, POGG. Ann. 94, pag. 172. 1855.

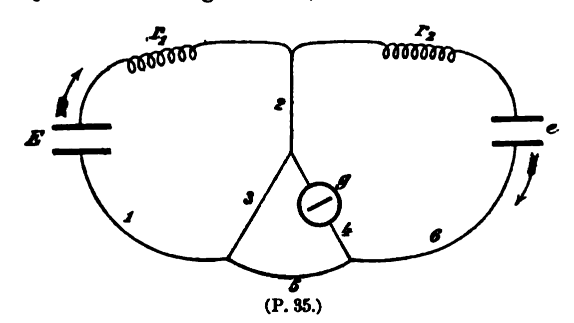
[2]) DU BOIS-REYMOND, Abh. Berl. Ak. 1862, pag. 707. Arch. f. An. u. Phys. 1867, pag. 419. — Aehnlich PELLAT, Ann. chim. phys. (5) 24, pag. 5. 1881.

säule, für e zuerst die eine, dann die andere der zu vergleichenden Ketten, schiebt α jedesmal so, dass das Galvanoskop stromlos wird, und hat

$$e_1 : e_2 = a_1 : a_2.$$

Im zweiten Falle werden E und e direkt verglichen, für zwei verschiedene Stellungen von α die zugehörigen von β gesucht, und man hat wieder dieselbe Formel wie bei BOSSCHA.

Uebrigens kann man sowohl bei POGGENDORFF als auch in der ursprünglichen DU BOIS-REYMOND'schen Form die beiden gleichzeitig eingeschalteten Elemente (dort H und E, hier E und e) auch direkt miteinander vergleichen, wenn man die Widerstände im nicht compensirten Zweige kennt; ist z. B. bei DU BOIS-REYMOND der Widerstand von E sammt Zuleitungsdrähten W, so wird — hier ist natürlich nur ein Versuch nöthig —

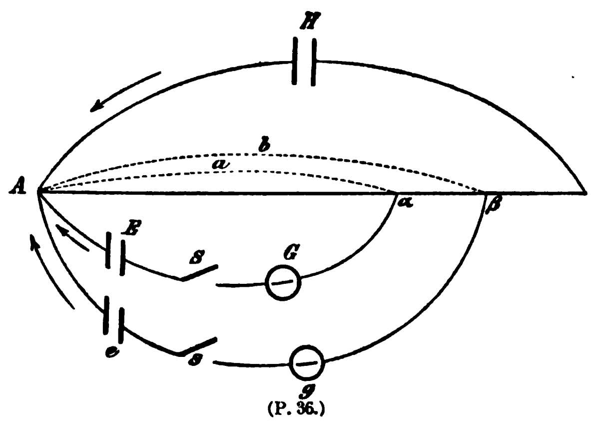


(P. 35.)

$$\frac{e}{E} = \frac{a}{W + a + b};$$

während aber in den vorhergehenden Formeln einfach die Drahtlängen eingeführt werden durften, müssen hier natürlich für a und b die wirklichen Widerstände gesetzt werden.

Compensationsmethode von HOORWEG[1]) (Fig. 35). Die Anordnung geht aus der Skizze hervor. Bei einer bestimmten Einstellung des Rheostaten r_1 wird derRheostat r_2 so eingestellt, dass der Zweig 4 stromlos ist; dann wird r_1 um den Betrag a verstellt und r_2 um denjenigen Betrag b, der den Zweig 4 wieder stromlos macht; es ist alsdann



(P. 36.)

$$\frac{e}{E} = \frac{bw_3}{a(w_2 + w_5)};$$

nimmt man überall gleich starke Platindrähte, so kann man für alle in dieser Formel vorkommenden Grössen einfach die Drahtlängen setzen.

LATIMER CLARK's Potentiometer[2]). In Fig. 36 ist H die (an Stärke überlegene) Hilfssäule, E und e sind die beiden zu vergleichenden Säulen, G und g zwei Galvanoskope, S und s zwei Schlüssel, alle Ströme gehen auf den Punkt A zu. Die Contakte α und β werden so eingestellt, dass bei gleichzeitigem Schluss beider Schlüssel beide Galvanoskope stromlos sind. Es ist alsdann

$$\frac{E}{e} = \frac{a}{b}.$$

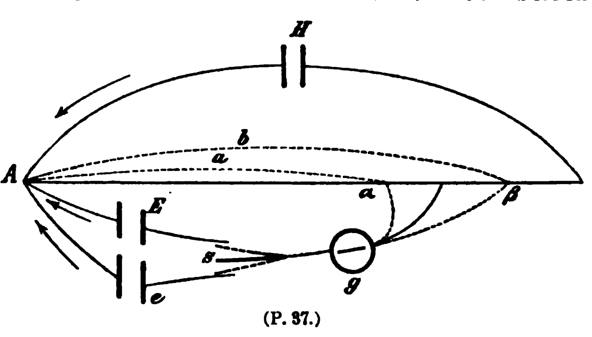
Will man mit einem einzigen Galvanoskop auskommen, so benutzt man die Anordnung von Fig. 37, stellt den einzigen hier vorhandenen Contakt zuerst so

[1]) HOORWEG, POGG. Ann. 127, pag. 140. 1866.

[2]) L. CLARK, J. of tel. engin. 2, pag. 20. 1873.



ein, dass, wenn der Doppelschlüssel *s* an den Zweig mit *E* angelegt wird, *g* stromlos wird, dann so, dass es bei dem Schluss des Zweiges mit *e* stromlos wird; die Formel ist dann wieder die obige. Nur muss man, um die vom ersten zum zweiten Versuche eingetretene Veränderung der Hilfssäule *H* zu eliminiren, nach dem zweiten noch einmal den ersten Versuch wiederholen und aus den beiden Längen *a* und *a'* das Mittel bilden. Als Widerstand *AB* benützt man, da ein Platindraht meist nicht ausreichen würde, zweckmässig zwei Widerstandskästen, deren einer die Strecke von *A* bis zum veränderlichen Contakt, deren anderer die Strecke von dort bis *B* darstellt, und nimmt, weil der Gesammtwiderstand *AB* constant bleiben muss, aus dem einen Kasten immer diejenigen Stöpsel heraus, die man in den anderen hineinsteckt. Um zu sehen, ob die Batterieenverhältnisse die Messung zulassen, thut man hier (wie übrigens auch bei einem Theil der früheren Methoden) gut, anfangs den ersten Widerstand einmal sehr klein, ein anderes Mal sehr gross zu machen; das Galvanoskop muss alsdann entgegengesetzte Ausschläge geben. Die CLARK'sche Methode ist für viele Zwecke sehr brauchbar, z. B. für Bestimmung kleiner elektromotorischer Kräfte, für die Verfolgung der Aenderungen solcher, für Spannungsmessungen (s. u.) u. s. w.



(P. 37.)

Benutzung des SIEMENS'schen Universalgalvanometers[1]). Dieser Apparat (Fig. 38) vereinigt in sich ein Galvanometer *G*, einen veränderlichen Contakt *c* auf einem Platindrahte *ab*, eine Reihe *R* von Widerständen (1, 10, 100, 1000 Ohm oder Siemens) und eine Reihe von Klemmschrauben 1 bis 4, die beliebig verbunden werden können. Für den vorliegenden Zweck, der auf die Anwendung des Compensationsverfahrens hinausläuft, werden die Stöpsel von *R* eingesetzt, der Stöpsel zwischen 3 und 4 herausgenommen, *E* zwischen 1 und 4, das Hilfselement *H* zwischen 3 und 2 (im angegebenen Sinne) eingesetzt und *a* auf Stromlosigkeit abgeglichen; ebenso wird mit *e* verfahren, die Messung mit *E* schliesslich zur Controlle wiederholt, und es ist wiederum

$$\frac{E}{e} = \frac{a_1}{a}.$$

(P. 38.)

Auch ein anderer SIEMENS'scher Apparat, der Universal-Widerstandskasten (s. w. u.), ist unter Hinzufügung irgend eines Galvanometers zu Anwendungen dieser Art überaus bequem.

Andere Modificationen der Compensationsmethode sind die von v. WALTENHOFEN (DINGL. Polyt. J. 172, pag. 27. 1864), FUCHS (WIED. Ann. 11, pag. 795. 1880), CARHART (SILL. J. (3) 27, pag. 374. 1884), welche letztere Voltameter statt

[1]) Näheres hierüber s. im Art. »Strommessung.«

des Galvanometers verwenden, PAALZOW (POGG. Ann. 135, pag. 326. 1868), F. NEUMANN u. s. w.

Methode von J. REGNAULD[1]). Sie ist ebenfalls eine Compensationsmethode, und zwar wird die zu bestimmende elektromotorische Kraft durch eine grosse Anzahl entgegengesetzt eingeschalteter Thermoelemente von Kupfer und Wismuth, deren Löthstellen auf 0° und 100° erhalten werden, compensirt; in Anbetracht der Natur der Thermoelemente kann diese Methode keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen.

Methode der Arbeitsleistung. Es wird die von dem Strom i in der Zeit t erzeugte Wärmemenge W mittelst eines Kalorimeters mit einer abgewogenen Wassermenge bestimmt; bedeutet a das Arbeitsäquivalent der Wärme, so ist

$$E = \frac{aW}{it}.$$

Absolute Messung der elektromotorischen Kraft. Auch hier sind die elektrometrischen Methoden die vorzüglichsten, aber vielfach können auch die meisten angeführten, weit bequemeren galvanischen Methoden benutzt werden, nur müssen die betreffenden Widerstände und Stromstärken in absolutem Maasse, also in Ohm und Ampère eingeführt werden. Bei einigen Methoden können die Formeln, unter Fortlassung des zweiten Proportionsgliedes, einfach übertragen werden, bei anderen muss man berücksichtigen, dass bei der Verhältnissbildung einzelne Faktoren wegfielen, dass diese jetzt beibehalten werden müssen und sich dadurch Messung und Rechnung etwas complicirter gestaltet. So wird z. B. bei der einfachen Strommethode

$$E = IW,$$

bei Einschaltung zweier Rheostatenwiderstände W und w und Messung der betreffenden Stromstärken I und i:

$$E = Ii\frac{w - W}{I - i},$$

wobei es, falls eine Tangentenbussole benutzt wird, für die Genauigkeit vortheilhaft ist, die beiden Ausschläge etwa auf 35° und 55° zu bringen.

Während die Strommethoden wiederum nur für constante Ketten brauchbar sind (für inconstante nur bei Einschaltung sehr grosser Widerstände und Benutzung eines empfindlichen absoluten Galvanometers), sind die Compensationsmethoden auch für inconstante Elemente tauglich; bei der POGGENDORFF'schen Anordnung wird sehr einfach

$$E = IW;$$

bei der Anordnung von DU BOIS-REYMOND wird

$$E = Ca,$$

wo man den Faktor C bestimmt, indem man ein Element von bekannter, elektromotorischer Kraft e einschaltet. Auch das CLARK'sche Verfahren[2]) lässt sich in dieser Richtung ausbilden. Endlich ist auf die von Lord RAYLEIGH und Mrs. SIDGWICK[3]) benutzte, complicirte, aber vortreffliche Anordnung hinzuweisen.

Bestimmung von Potentialdifferenzen. Die elektromotorische Kraft ist die Summe aller in der Schliessung wirksamen Potentialdifferenzen. In vielen Fällen ist es jedoch von Wichtigkeit, die einzelnen Glieder dieser Summe für sich kennen zu lernen, also ganz allgemein die Spannungsdifferenz zwischen zwei

---

[1]) REGNAULD, Ann. chim. phys. (3) 44, pag. 453. 1855.

[2]) CLARK, a. a. O. und ferner: Trans. R. Soc. 1873. — J. of. tel. engin. 7, pag. 85.

[3]) Lord RAYLEIGH u. Mrs. SIDGWICK, Trans. R. Soc. 1884, pag. 411.

bestimmten Punkten der Schliessung zu ermitteln. Zu diesem Zwecke verfährt man ebenfalls entweder elektrometrisch oder galvanometrisch. Im letzteren Falle lässt man von diesen beiden Punkten eine Zweigleitung ausgehen, schaltet in diese ein Messinstrument ein und misst Widerstand und Stromstärke in dem Zweigkreise. Am einfachsten gestaltet sich die Aufgabe, wenn das Instrument empfindlich genug ist, um einen grossen Widerstand W der Zweigschliessung zuzulassen, dann wird die gesuchte Potentialdifferenz P durch die Anlage der Zweigleitung nicht verändert, und man hat

$$P = i\,W.$$

Bei kleinem Widerstand im Zweigschluss würde man aus dieser Formel zwar auch noch die Potentialdifferenz zwischen den beiden Verzweigungspunkten während der Existenz des Zweigschlusses finden, aber diese würde nicht identisch mit der gesuchten sein und kann unter Umständen sogar einen vollständig anderen Werth haben.

Man muss dann die vollständigere Formel

$$P = i\left(W + \frac{w_0 w}{w_0 + w}\right)$$

anwenden, wo w_0 den Widerstand zwischen den beiden Punkten, w den übrigen Widerstand der Hauptschliessung bedeutet; diese beiden Grössen muss man also kennen.

Eine zwischen beiden stehende Methode ist die Condensator-Methode, bei der man die beiden Punkte mit den Belegungen eines Condensators verbindet und diesen dann durch ein Galvanometer entladet.

Polspannung oder Klemmenspannung. Es ist dies diejenige Potentialdifferenz, welche an den Polen eines Elementes (oder eines anderen Elektricität erzeugenden Apparates) besteht. In ungeschlossenem Zustand oder bei grossem Widerstande der Schliessung ist sie mit der elektromotorischen Kraft identisch, andernfalls gilt das Verhältniss

$$\frac{P}{E} = \frac{W}{W + w_0},$$

wo W der äussere Widerstand, w_0 der des Elementes ist. Im Uebrigen ist über die Bestimmung der Klemmenspannung nach dem oben Gesagten nichts Neues hinzuzufügen.

Resultate.

In Bezug auf die Zahlenwerthe der elektromotorischen Kräfte und die allgemeineren, für sie giltigen Gesetze liegen so überaus zahlreiche Angaben vor, dass hier nur eine kleine Auswahl getroffen werden kann, wobei naturgemäss den neueren Bestimmungen gegenüber den älteren im Allgemeinen der Vorzug zu geben sein wird. Den Anfang bilden Zahlen, welche sich auf wirkliche galvanische Elemente beziehen, dann folgen Zahlen für galvanische Combinationen, die entweder auf ihre Qualification zu galvanischen Elementen hin oder wegen des sonstigen Interesses, das sie bieten, untersucht worden sind (einige Angaben dieser Art finden sich schon in dem vorigen Art.), zum Schluss findet man die Einflüsse besprochen, welche bestimmte Umstände (Concentration, Mischung, Amalgamirung, Temperatur u. s. w.) auf die elektromotorische Kraft ausüben. Der Einfluss der Temperatur ist übrigens auch schon bei den vorhergehenden Angaben, da wo es erforderlich war, mit berücksichtigt.

Galvanische Elemente. An die Spitze sind die Normalelemente gestellt, dann folgen die wichtigsten in der Praxis üblichen.

1) Normal-DANIELL.

Meist in der KITTLER'schen Form zu Grunde gelegt. Die exaktesten Bestimmungen sind die von KITTLER[1]) selbst, v. ETTINGSHAUSEN[2]) und v. BEETZ[3]), sie stimmen nahe überein und liefern bei gewöhnlicher Temperatur das Mittel

$$E = 1·176 \text{ Volt.}$$

Mit der Temperatur wächst E, der Temperaturcoëfficient für 1° C. ist etwa

$$k = 0·02 \%.$$

Genaueres über den Verlauf von k hat u. A. G. MEYER[4]) festgestellt; danach nimmt er bei wachsender Concentration der Schwefelsäure bis zu einer solchen von 30% zu, dann wieder ab, auch ist er grösser bei starker, als bei schwacher Kupferlösung, und bei ganz schwacher ist er für dünne Säure sogar negativ; ausser diesem Coëfficienten von t existirt noch ein kleiner Coëfficient von t^2, der meist negativ ist, über den sich aber nichts Genaueres sagen lässt.

Das BEETZ'sche Trockenelement[5]) ist etwas schwächer, aber thermisch noch constanter und vom Stromschluss überaus wenig abhängig; dies zeigen folgende Zahlen:

$E = 0·997$ KITTLER $= 1·171$ Volt, $k = -0·015\%$

nach Stunden Schluss	0	½	1	17	5 Minuten offen
E	1·000	0·996	0·994	0·989	0·992 KITTLER.

Für die RAOULT'sche Form ist etwa $E = 0·94$.

2) Normal-CLARK.

Die älteren Bestimmungen (1·457 Volt) haben sich als zu gross erwiesen, nach Lord RAYLEIGH[6]) ist

$$E = 1·434 \text{ Volt,}$$

nach v. HELMHOLTZ[7]) und KITTLER übereinstimmend

$$k = -0·08\%,$$

dagegen nach BLOCHMANN[8]) nur $-0·03\%$; der Verlust für in sich geschlossenen Strom nach BEETZ[9]) schon nach einer halben Minute 2%; dagegen lieferte es in der BEETZ'schen Form in Folge des enormen Widerstandes, also überaus schwachen Stromes, folgende Werthe:

nach	5 Min.	1	4	6	12	48 Stunden
E	1·440	1·439	1·439	1·437	1·434	1·408 Volt.

3) Normalelement von WARREN DE LA RUE.

$$E = 1·04 \text{ Volt.}$$

4) Normal-FLEMING.

Nach älteren Messungen

$$E = 1·072 \text{ Volt (bei 18°),}$$

dagegegen nach der neuesten von C. L. WEBER[10])

$$E = 1·10 \text{ bei 17°.}$$

[1]) KITTLER, WIED. Ann. 17, pag. 865, insbesondere pag. 893. 1882.
[2]) v. ETTINGSHAUSEN, Zeitschr. f. El. 5, pag. 10. 1884.
[3]) v. BEETZ, WIED. Ann. 26, pag. 24. 1885.
[4]) G. MEYER, WIED. Ann. 33, pag. 265. 1888.
[5]) v. BEETZ, WIED. Ann. 22, pag. 406. 1884. Später fanden sich noch kleinere Werthe.
[6]) Lord RAYLEIGH, Proc. R. Soc. 1884, pag. 146.
[7]) v. HELMHOLTZ, Wiss. Abh. 2, pag. 980.
[8]) BLOCHMANN, WIED. Ann. 37, pag. 564. 1889.
[9]) v. BEETZ, WIED. Ann. 22, pag. 404. 1884.
[10]) C. L. WEBER, El. Zeitschr. 1890, pag. 181.



5) Normal-Helmholtz.

$E = 1{\cdot}074$ Volt bei 20°, $k = + 0{\cdot}01\,\%$,

ersteres nach Warburg[1]), letzteres nach Blochmann[2]); derselbe versuchte, da das Clark'sche Element einen negativen, das Helmholtz'sche einen positiven Temperaturcoëfficienten hat, durch Mischung von Quecksilberchlorid mit Quecksilbersulfat ein von der Temperatur ganz unabhängiges Element herzustellen, was aber nicht gelang; es blieb immer eine Zunahme mit der Temperatur bestehen.

6) Sonstige gebräuchliche Elemente.

(Die sonst vielfach beigefügte Angabe des Widerstandes unterbleibt besser, da er zu sehr von den Dimensionen und von anderen Umständen abhängt; nur ungefähr sei bemerkt, dass ein Daniell 1—3, Grove 0·5—1, Bunsen 0·1—0·3, Leclanché 0·5—1·5 Ohm Widerstand hat.)

Element	Bemerkung	E in Volt
Daniell	Schwefelsäure 1 : 4	1·07
„	„ 1 : 12	0·97
„	Zinkvitriol	0·94
Grove	Schwefelsäure 1 : 4	1·93
„	„ 1 : 12	1·79
Bunsen	Rauchende Salpetersäure	1·94
„	Salpetersäure (spec. Gew. 1·38)	1·87
„	Chromsäure-Element	2·03
Leclanché[3])	—	1·46
J. Regnauld	Schwefelsäure 1 : 12	0·34
Marié Davy	—	1·51
Niaudet	Chlornatrium 1 : 25	1·63
Meidinger	—	0·95
Ponci	—	0·90
Poggendorff	Chromsaures Kali 1 : 8	2·03
Lalande	—	0·98
Uelsmann	—	1·79
Mortaud	Schwefelsäure 1 : 20	2·25
Scrivanoff	Trockenelement	1·55
Gaiffe	„	1·02
Gassner	„	1·22
Keiser u. Schmidt	„	1·20
Upward	Gaselement	2·10
Koosen	Brom-Element	1·90

Combinationen zweier Metalle mit einer Flüssigkeit. Von solchen Bestimmungen seien nur diejenigen von Poggendorff[4]) angeführt, welche nach der Compensationsmethode ausgeführt wurden und besonders zahlreich sind, ferner neuere von Naccari und Bellati[5]) sowie von Branly[6]); die Ueberein-

[1]) Warburg, Wied. Ann. 38, pag. 323. 1889. — Diese Zahl für E steht in der Mitte zwischen den von Czapski (1·089) und Blochmann (1·06) gefundenen.

[2]) Blochmann, Wied. Ann. 37, pag. 564. 1889.

[3]) Zahlreiche Messungen unter verschiedenen Umständen hat v. Beetz ausgeführt: Pogg. Ann. 150, pag. 535. 1873.

[4]) Poggendorff, Pogg. Ann. 70, pag. 60. 1845.

[5]) Naccari u. Bellati, N. Cim. (2) 11, pag. 120. 1872.

[6]) Branly, Ann. scient. Ec. norm. 2, pag. 228. 1873.



stimmung der mehrfach vorkommenden Bestimmungen ist, wie man finden wird, meist eine ziemlich befriedigende.

Resultate von Poggendorff.

(Die Zahlen beziehen sich ungefähr auf Daniell = 100).

Metalle	verd. Schwefel-säure	verd. Salpeter-säure	verd. Salz-säure	Aetz-kali (1 : 6)	kohlens. Natron concentr.	Chlor-Natrium (conc.)	Brom-Kalium (1 : 6)	Jod-kalium (1 : 4)	Cyan-kalium (1 : 6)
Zn — Sn . .	40·9	—	—	—	23·5	—	—	43·9	—
Zn — Cu . .	83·7	—	—	—	90·9	67·2	65·0	49·9	5·2
Zn — Ag . .	105·3	—	—	119·8	—	82·4	72·6	52·7	54·5
Zn — Fe . .	—	—	—	100·3	83·2	48·0	28·0	44·7	96·7
Zn — Sb . .	—	—	—	54·1	—	—	—	—	—
Zn — Pt . .	—	—	—	125·7	107·8	134·6	110·2	86·4	—
Zn — Bi . .	—	—	—	—	—	—	—	64·2	87·4
Zn (am.) — Cd	33·9	—	—	—	—	—	—	—	—
Zn (am.) — Sn	53·1	—	—	—	—	—	—	—	—
Zn (am.) — Cu	—	88·2	78·8	—	—	74·3	—	—	—
Zn (am.) — Fe	53·7	—	—	—	—	47·6	—	—	—
Zn (am.) — Sb	89·7	—	—	—	—	—	—	—	—
Zn (am.) — Pt	—	149·5	153·7	—	—	—	—	—	—
Sn — Cu . .	41·0	—	—	—	—	—	—	5·1	—
Sn — Pt . .	—	—	—	—	84·2	—	—	—	—
Cd — Fe . .	19·1	—	—	—	—	—	—	—	—
Cd — Bi . .	56·8	—	—	35·7	—	—	—	—	—
Cd — Pd . .	—	—	—	78·8	—	—	—	—	—
Cd — Hg . .	93·6	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe — Cu . .	41·7	—	—	—	7·2	26·0	—	—	—
Fe — Sb . .	43·7	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe — Ag . .	63·0	—	—	20·1	—	33·9	43·9	—	—
Fe — Pt . .	—	—	—	—	—	—	—	42·7	—
Fe — Hg . .	77·8	—	—	—	—	—	—	—	—
Sb — Pt . .	—	—	—	70·9	—	—	—	—	49·2
Bi — Pt . .	—	—	—	—	—	—	—	—	28·4
Bi — Hg . .	36·2	—	—	—	—	—	—	—	—
Bi — Pd . .	—	—	—	43·4	—	—	—	—	—
Cu — Ag . .	21·4	—	15·2	—	—	—	—	—	—
Cu — Hg . .	35·6	—	—	—	—	—	—	—	—
Cu — Pt . .	60·4	61·6	74·3	—	—	67·3	45·2	—	—
Cu — Bi . .	—	—	—	—	—	—	—	—	81·8
Ag — Fe . .	—	—	—	—	—	—	—	—	42·0
Ag — Pt . .	—	—	62·0	—	—	—	—	—	—
Ag — Bi . .	—	—	—	—	—	—	11·4	—	—
Hg — Pt . .	23·1	—	—	—	—	—	—	—	—

Kohle, 5 proc. Chromsäure, Metall; nach Naccari und Bellati (Daniell = 100).

	Zn (am.)	Zn	Al	Pb	Fe	Sn	Sb	Cu	Bi	Ag	Pt
E anfangs	160·8	124·7	119·9	83·7	68·4	67·0	61·8	64·4	48·0	40·0	16·8
„ einige Minuten nach Schluss	155·6	119·9	100·1	67·3	47·1	38·5	33·6	53·4	42·3	38·7	40·8

Metalle in verschieden verdünnten Schwefelsäuren nach BRANLY (DANIELL = 100).

	1 : 50	1 : 33·3	1 : 25	1 : 10	1 : 5
Zn — Pt . . .	137·9	133·9	133·8	131·0	131·4
Zn — Ag . . .	110·8	112·3	111·7	108·8	107·0
Zn — Cu . . .	91·1	—	87·0	87·2	—
Ag — Pt . . .	27·5	26·4	23·3	25·5	24·8
Al — Pt . . .	104·3	105·9	103·7	102·8	95·8
Fe — Pt . . .	91·1	89·1	88·3	83·3	79·0

Combinationen zweier Metalle mit zwei Flüssigkeiten. Der Werth und die Genauigkeit der älteren Versuche, z. B. von POGGENDORFF, JOULE, SVANBERG, BUFF u. s. w. lässt sich theils schwer controlliren, theils geradezu anzweifeln. Grösseres Zutrauen verdienen die Messungen von BEETZ [1]), J. REGNAULD [2]), RAOULT [3]) BRANLY [4]), STREINTZ [5]) und die neuesten von MAGNANINI [6]), aus ihnen sind die folgenden Angaben herausgegriffen.

Messungen von BEETZ
(nach der POGGENDORFF'schen Compensationsmethode).

		$E(D = 100)$
Platin in Salzsäure	Zink in verd. Schwefelsäure	137·2
„ in Salpetersäure . . .	„ „ „ „	170·8
„ in Bromkalium	„ „ „ „	139·0
„ in Chlorkalium	„ „ „ „	150·6
„ in Jodkalium	„ „ „ „	102·1
„ in Chlornatrium . . .	„ „ „ „	149·9
„ in Bromnatrium . . .	„ „ „ „	145·1
„ in verd. Schwefelsäure .	„ „ „ „	153·9
„ „ „ „ .	Zink in Zinkvitriol	146·6
„ „ „ „ .	Kalium in verd. Schwefelsäure	293·8
Braunstein in übermangans. Kali	Kalium-Amalgam in Kalilauge	302·3

Messungen von J. REGNAULD.

Zink in	Metall	in	$E(D = 100)$
Schwefelsaures Zinkoxyd	Cadmium	Schwefels. Cadmiumoxyd .	30·7
„ „	„	„ „ (1:100)	23·5
Salpetersaures Zinkoxyd .	„	Salpeters. Cadmiumoxyd .	23·5
Chlorzink	„	Chlorcadmium	23·5
Bromzink	„	Bromcadmium	23·5
Jodzink	„	Jodcadmium	25·1
Chlorzink	Kobalt	Chlorkobalt	63·7
Salpeters. Zinkoxyd . .	„	Salpeters. Kobaltoxydul . .	52·5
Schwefels. „ . .	Nickel	Schwefels. Nickeloxydul .	71·0
Chlorzink	„	Chlornickel	60·9

[1]) v. BEETZ, POGG. Ann. 90, pag. 42. 1853.
[2]) J. REGNAULD, Compt. rend. 43, pag. 47. 1856; und 64, pag. 611. 1867.
[3]) RAOULT, Ann. chim. phys. (3) 2, pag. 345. 1864.
[4]) BRANLY, Ann. scient. Ec. norm. (2) 3, pag. 225. 1873.
[5]) STREINTZ, Wien. Ber. (2) 77. 1878.
[6]) MAGNANINI, Rend. Acc. Linc. 6, pag. 182. 1890.

Zink in	Metall	in	$E(D = 100)$
Salpeters. Zinkoxyd . .	Nickel	Salpeters. Nickeloxydul . .	73·2
Schwefels. „ . .	Kupfer	Schwefels. Kupferoxyd . .	97·7
Salpeters. „ . .	„	Salpeters. „ . .	89·4
Essigsaures „ . .	„	Essigs. „ . .	97·7
Ameisens. „ . .	„	Ameisens. „ . .	97·7
Chlorzink	„	Kupferchlorid	97·7
Schwefels. Zinkoxyd . .	Aluminium	Schwefels. Thonerde . . .	19·5
Verd. Schwefels. (1 : 10)	Platin	Salpetersäure (1 : 5) . . .	173·2
„ „ „	Kohle	Schwefels.Quecksilberoxydul	125·7
Jod in Jodkalium . .	„	Jodkalium	121
Brom in Bromkalium .	„	Bromkalium	156
Chlor in Chlorkalium .	„	Chlorkalium	199

Messungen von Raoult.

Platin in	gegen Kupfer in Kupfervitriollösung
Schwefelsäure (1 : 10) .	51
Kali (1 : 10)	18
Salpeters. Baryt . . .	22
Essigs. „ . . .	19
Chlorbarium	24
Salpeters. Kupferoxyd .	38
Essigs. „	33
Kupferchlorid . . .	39
Salpeters. Silberoxyd .	44
Essigs. „ .	39
Chlorsilber	54

Kupfer in Kupfervitriol . . . . Zink in Zinkvitriol	100
Zink in Zinkvitriol . . . . . . Blei in essigs. Bleioxyd	53
Platin in Schwefelsäure (3 : 10) . Platin in Kali (1 : 10)	69
Gold (sonst ebenso)	70
Kohle (sonst ebenso)	73
Platin in salpeters. Silberoxyd (1:10) „ „ „ Natron . . .	8
Gold (sonst ebenso)	39
Platin in essigs. Silberoxyd . . . „ „ „ Natron (1 : 10) .	21
Gold (sonst ebenso)	43

Messungen von Streintz.

Metalle in ihren eigenen Sulfaten, Nitraten, Chloriden; als Normalelement diente ein Daniell, aber ebenfalls resp. mit Sulfaten, Nitraten, Chloriden; Verhältniss dieser drei Normalelemente zu einander wie 100 : 99 : 90.

1) Sulfate.

MgHg	201	ZnHg	133	CdAg	101	SnAg	90	CoAg	63	CuAg	34
„ Ag	201	„ Ag	133	„ Hg	100	„ Hg	89	„ Hg	46	„ Hg	33
„ Cu	168	„ Cu	100	„ Cu	68	„ Cu	56	„ Cu	29		
„ Bi	149	„ Bi	84	„ Bi	51	„ Bi	40	„ Bi	13	HgAg	0
„ Co	138	„ Co	70	„ Co	39	„ Co	28				
„ Sn	112	„ Sn	44	„ Sn	12			BiHg	50		
„ Cd	101	„ Cd	33					„ Ag	50		
„ Zn	67							„ Cu	17		

2) Nitrate.

MgCu	159	ZnAg	142	ZnPb	40	CdCu	82	AlCu	61	BiCu	26
„ Zn	58	„ Ni	83	„ Al	39						
		„ Bi	75	„ Sn	26	SnCu	75	FeCu	58	NiCu	17
		„ Co	68	„ Cd	18						
		„ Fe	42			PbCu	61	CoCu	34	CuAg	42

3) Chloride.

MgCu	180	ZnAu	195	ZnBi	62	AlCu	85	CuAu	94
MgZn	80	ZnPt	158	ZnSn	52	CdCu	80	CuPt	57
		ZnHg	113	ZnFe	46	FeCu	54	CuHg	13
		ZnNi	109	ZnCd	20	SnCu	49	CuNi	9
		ZnSb	81	ZnAl	17	BiCu	37		
		ZnCo	73			CoCu	27		
						SbCu	19		

Die Zahlen für Nitrate und Chloride gelten für die Zeit unmittelbar nach Zusammenstellung der Combinationen; eine Reihe von Stunden später fanden sich nur zum Theil ähnliche, zum Theil aber weit kleinere oder weit grössere Zahlen, ferner macht STREINTZ die Bemerkung, dass einige der obigen Zahlen sich sehr nahezu wie 1 : 2 : 3 : 4 : 5 verhalten.

Messungen von MAGNANINI.

Ausgeführt mit OSTWALD's Compensationselektrometer. Verschiedene Metalle in zahlreichen Flüssigkeiten gegen Zink in Schwefelsäure. Die eingeklammerten Zahlen sind unsicher. Hundertel Volts.

	Zn	Cd	Pb	Sn	Cu	Ag
Schwefelsäure	00	37	51	51	101	121
Natron	— 37	20	32	0	80	96
Kali	— 42	16	32	— 1	77	104
Natriumsulfat	1	36	51	51	101	121
Natriumthiosulfat	— 6	24	45	45	39	65
Kaliumnitrat	(— 12)	32	43	31	81	105
Natriumnitrat	— 12	32	51	41	95	115
Kaliumchromat	(24)	43	41	41	95	121
Kaliumbichromat	73	61	78	68	124	132
Kaliumsulfat	2	35	51	52	101	124
Ammoniumsulfat	— 1	37	53	(58)	102	125
Kaliumferrocyanat	— 6	34	51	41	—	88
Kaliumferricyanat	41	81	81	131	110	125
Kaliumrhodanid	— 1	33	53	52	53	73
Natriumnitrat	5	35	50	49	104	115
Strontiumnitrat	15	38	51	49	103	119
Baryumnitrat	22	39	52	53	110	121
Kaliumnitrat	—	36	48	50	105	115
Kaliumchlorat	(10)	40	54	57	105	121
Kaliumbromat	(15)	41	51	51	111	121
Chlorammonium	2	32	51	51	81	101
Jodkalium	3	23	41	51	61	62
Chlornatrium	—	32	51	50	81	101
Bromkalium	2	32	47	53	74	82
Chlorkalium	—	32	52	53	82	108
Natriumsulfit	— 8	29	41	31	69	103
Natriumhypobromid	18	(42)	73	(71)	90	99
Weinsäure	6	40	61	54	105	123
Kaliumnatriumtartrat	— 8	32	51	(42)	101	120

Gas-Elemente. Aeltere Messungen rühren von GROVE, BEETZ[1]) u. A. her,

[1]) BEETZ, POGG. Ann. 77, pag. 493. 1849.

neuere (mit dem Quadrant-Elektrometer) von PEIRCE[1]). In zwei durch einen mit Blasen verschlossenen Heber verbundene Gläser waren zwei Glascylinder mit den Platinblechen eingesenkt, die Gläser und Röhren enthielten die Gase, zur Absperrung resp. als Elektrolyt diente Wasser oder eine andere Flüssigkeit. Die Endergebnisse waren folgende:

Combination	Flüssigkeit	$E(D=1000)$	Combination	Flüssigkeit	E
H und O	Wasser	874	I und Br	Wasser	335
„ „ N_2O	„	790	H „ „	NaBr + aq	1252
„ „ CO_2	„	981	„ „ „	KBr + aq	1253
„ „ NO	„	933	O „ „	„	500
„ „ Luft	„	807	„ „ I	KI + aq	57
„ „ H_2O	„	807	H „ „	„	861
„ „ CO	„	404	„ „ NO	HCl + aq	765
„ „ O	H_2SO_4 + aq	926	„ „ O	„	855
„ „ CO_2	„	892	„ „ Cl	„	1360
„ „ NO	„	768	„ „ „	KCl + aq	1390
„ „ O	Na_2SO_4 + aq	698	„ „ „	NaCl + aq	1390
„ „ O	K_2SO_4 + aq	698	„ „ O	„	766
„ „ O	$ZnSO_4$ + aq	771	„ „ CO_2	„	846
„ „ CO_2	„	820	„ „ NO	„	750
„ „ NO	„	860			

Ferner bei hoher Temperatur (75—80°)

H und	O	NO	CO_2	N_2O	H_2O
E =	823	945	857	780	954

Wie man sieht, hängt die elektromotorische Kraft, ausser von den Gasen selbst, auch von der Flüssigkeit ab, mit der Temperatur nimmt sie in einigen Fällen zu, in anderen ab.

Untersuchung besonderer Einflüsse. — Wirkung der Amalgame. Ueber die Arbeiten PASCHEN's auf diesem Gebiete ist schon im vorigen Artikel (pag. 127) berichtet worden. Hier sind noch die Messungen von HOCKIN und TAYLOR[2]) und von LINDECK[3]) anzuführen. Erstere untersuchten vier Stufen, nämlich: 1) das reine Metall, 2) das amalgamirte Metall, 3) ein festes Amalgam desselben, 4) Quecksilber mit einer Spur des Metalls. Als Flüssigkeit diente bei den hier ausgewählten Versuchen nahezu concentrirte Zinkvitriollösung, als anderes Metall amalgamirtes Zink. Die Zahlen bedeuten $\frac{1}{100}$ Volt.

Messungen von HOCKIN und TAYLOR.

Metall	1)	2)	3)	4)	Metall	1)	2)	3)	4)
Na	159	—	146	—	Messing . . .	89	59	—	—
K	176	—	164	—	Kanonenmetall	60	64	—	—
Zn	0	0	0	3 bis 25	1 Au 3 Ag . .	103	108	—	—
Cd	31	33	31	54	1 Au 4 Ag . .	121	109	—	—
Sn	51	52	51	53	1 Au 5 Ag . .	111	109	—	—
Pb	51	51	47	49	Fe Sn . . .	50	50	—	—
Fe	50	49	41	126	Pt Sn	48	41	—	—
Zn	103	101	104	—	1 Ag 1 Cu . .	90	100	—	—
Ag	117	128	128	—					
Pt	132	117	—	—					

[1]) PEIRCE, WIED. Ann. 8, pag. 98. 1879.
[2]) HOCKIN u. TAYLOR, Journ. Tel. Engin. 8, pag. 282. 1879.
[3]) LINDECK, WIED. Ann. 35, pag. 311. 1888.

Wie man sich leicht überzeugt, enthalten diese Zahlen keine allgemeineren Gesetzmässigkeiten, und es liegt dies wohl zum Theil daran, dass die Versuche zu wenig fixirt und variirt wurden. Wenigstens hat LINDECK diese Lücke mit gutem Erfolg ausgefüllt. Auch hier sind die Amalgame mit Zink und Zinkvitriol combinirt.

Messungen von LINDECK.

Zinkamalgam.

% Metallgehalt	E in $\frac{1}{100}$ Volt.
0	133
0·00015	17
0·001	10
0·028	5·7
0·467	2·4
1·860	0·3

Cadmiumamalgam.

% Metallgehalt	E
0	133
0·00003	123
0·00006	91
0·00014	56
0·0005	46
0·005	44
0·05	40
amalgamirt	32
100	29

Zinn-Amalgam.

% Metallgehalt	E
0	133
0·00007	85
0·00010	74
0·00019	68
0·00041	60
0·00107	55
0·0093	52
amalgamirt	51
100	52

Blei-Amalgam.

% Metallgehalt	E
0	133
0·00013	67
0·0018	59
0·012	57
0·112	53
amalgamirt	50
100	49

Silber-Amalgam.

% Metallgehalt	E
0	133
0·57	133
2	130
amalgamirt	132
100	121

Sieht man von dem Silber ab, welches dem Quecksilber an sich so nahe steht, dass durch Mischung beider keine erhebliche Aenderung eintreten kann, so bemerkt man, dass schon winzige Spuren des betreffenden Metalls dem Quecksilber beigefügt, dessen Differenz gegen Zink enorm beeinflussen und dem für das betreffende Metall selbst giltigen Werthe erheblich nähern, und dass diese Wirkung desto grösser ist, je positiveren Charakter das Metall hat.

Andere Untersuchungen über Amalgame in elektromotorischer Hinsicht sind die von ROBB (WIED. Ann. 20, pag. 798. 1883) u. von LIPPMANN (Bleibl. 1885, pag. 269). Beide betreffen das Verhalten von amalgamirtem Zink resp. Cadmium gegen gewöhnliches. Ferner die Messungen von LE BLANC, Z. f. phys. Ch. 5, pag. 467. 1890.

In Anschluss hieran möge noch auf eine Abhandlung von G. MEYER[1]) hingewiesen werden, welche die elektromotorischen Kräfte von Combinationen der Form: Hg-Glas-Amalgam betrifft, natürlich bei Temperaturen, bei denen das Glas eine genügende Leitungsfähigkeit zeigt. Die Resultate gelten, obgleich die Amalgame nur schwachen Metallgehalt hatten, nach LINDECK's Untersuchungen trotzdem auch für die Metalle selbst mit ziemlicher Annäherung.

[1]) G. MEYER, WIED. Ann. 40, pag. 244. 1890.

Metall	Thüringer Glas		Bleiglas		Böhmisches Glas	
	$\mathfrak{F}$	E	$\mathfrak{F}$	E	$\mathfrak{F}$	E
Mg . .	0·34	1·66	—	1·49	0·25	1·71
Na . .	0·27	1·54	—	—	—	—
Zn . .	0·62	1·06	0·89	1·20	0·83	1·15
Sn . .	1·53	1 03	0·63	0·90	1·05	1·05
Cd . .	0·99	0·84	0·75	0·84	1·15	0·81
Pb . .	1·55	0·76	0·73	0·79	1·48	0·81
Ag . .	0·46	0·55	0·47	0·63	0·58	0·49

Die Reihenfolge der Metalle ist, wie man sieht, für alle drei Glassorten dieselbe, und auch die Grösse der elektromotorischen Kräfte ist von der Glassorte in nicht besonders erheblichem Maasse abhängig.

Wirkung schlechtleitender Flüssigkeiten. Hierüber sind namentlich von HOORWEG und RIGHI[1]) Untersuchungen angestellt worden. HOORWEG[2]) operirte mit einer Zink- und einer Kupferplatte, welche am unteren Rande im Abstande von $\frac{1}{3}$ *mm* einander gegenüberstanden und zwischen sich einen geschmolzenen oder gepulverten Stoff von der Klasse der sogen. Isolatoren hatten. Es wurde bei verschiedenen Temperaturen t und schliesslich zum Theil auch noch nach Erstarrung der Substanzen beobachtet. Einige Zahlen sind folgende:

Stoff	t	E
Stearinsäure .	163°	0·855
Paraffin . .	165	0·36
" . .	50	0·17
Spermaceti .	140	0·783
" .	47	0·55
Rüböl . .	130	0·886
" . .	45	0·746
Schellack .	150	0·66
" .	70	0·39
Wachs . .	155	0·55
" . .	52	0·034

Stoff	t	E
Schwefel	145°	0·073
"	35	0·073
Kreide	22	0·113
glasiges Chlorblei .	20	0·55
trockenes Zinksulfat.	20	0·7
Kohle	—	0·002

Die Versuche von RIGHI schliessen sich an ältere an, bei denen sich ergeben hatte, dass die elektromotorische Kraft von Elementen mit Petroleum, Terpentinöl, geschmolzenem Stearin oder Schellack mit wachsendem Widerstande, insbesondere mit wachsender Entfernung der eingesenkten Metallplatten abnahm. Dieses Ergebniss wurde durch die neueren Versuche bestätigt, beispielsweise ergaben zwei etwa 7 *cm* tief in Petroleum eingesenkte Platten von Kupfer und Zink bei folgenden Abständen a die elektromotorischen Kräfte E:

a	.1	2	5	10	20	*mm*
E	0·797	0·787	0·771	0·757	0·747	Volt

Die vermuthliche Erklärung der Erscheinung gehört in die Theorie der Leitungsfähigkeit und Elektrolyse.

Einfluss der Concentration. Dass zwischen verschiedenen Concentrationen einer und derselben Flüssigkeit elektrische Differenzen auftreten, ist schon im vorigen Artikel dargelegt, und es sind elektrometrische Messungen darüber angeführt worden. Solche Untersuchungen sind nun auch für galvanische

[1]) RIGHI, Mem. Acc. Bologna (4) 8, pag. 749. 1888.

[2]) HOORWEG, WIED. Ann. 11, pag. 133. 1880.



Elemente vielfach durchgeführt worden, und man hat dabei ganz allgemein auch den Einfluss der Concentration auf die gesammte Kraft der Prüfung unterworfen. Die Arbeiten beziehen sich theils auf Elemente mit einer, theils auf Elemente mit zwei Flüssigkeiten; die am häufigsten untersuchten Flüssigkeiten sind diejenigen des DANIELL'schen Elements, also Schwefelsäure, Zinksulfat, Kupfersulfat, nächstdem aber auch andere Säuren und zahlreiche Salze. Hier seien nur die wichtigeren Messungen und Ergebnisse angeführt.

H. F. WEBER[1]) stellt seine — übrigens im Zusammenhange mit einer ganz anderen Frage unternommenen — Messungen für amalgamirte Zinkplatten in zwei verschiedenen Zinksulfatlösungen durch die Formel

$$E = a\,[(z_2 - z_1)[1 + b(z_1 + z_2)]] \cdot 2161000,$$

wo z_1 und z_2 die Concentrationen und a und b Constanten ($a = 371 \cdot 6$, $b = 0 \cdot 782$) sind.

J. MOSER[2]) fand, in Bestätigung der v. HELMHOLTZ'schen Theorie, dass die elektromotorische Kraft derartiger Elemente bei genügender Verdünnung, nur von dem Verhältniss der Verdünnung, nicht von deren absolutem Werth abhängt; er nennt deshalb die elektromotorische Kraft bei Anwendung von Lösungen einfachen und doppelten Salzgehaltes die elektromotorische Verdünnungsconstante. Constant ist sie freilich nur für schwache Concentrationen, für starke nimmt sie grössere Werthe an. Einige, theils von MOSER selbst, theils von MIESLER[3]) gefundene Verdünnungsconstanten in Millivolt sind folgende:

	Acetat	Sulfat	Nitrat	Chlorid	Bromid	Jodid
Cd . . .	1·5	2·8	—	—	—	—
Cu	2·3	3·6	—	—	—	—
Pb	2·6	—	8·3	—	—	—
Zn	5.9	—	11·6	13·4	11·9	10·4
Ag . . .	10·7	12·0	16·2	—	—	—

Es muss aber ausdrücklich hinzugefügt werden, dass diese Constanten nur eine beschränkte Bedeutung haben, da in den Elementen noch andere Einflüsse ins Spiel treten; es sei hierfür auf die Bemerkung PASCHEN's[4]) hingewiesen, der seine Resultate ebenfalls in einer Tabelle zusammengestellt hat (s. o. pag. 127) und noch bemerkt, dass eine direkte Vergleichung der beiderseitigen Constanten unter diesen Umständen nicht möglich ist.

CARHART[5]) fand die elektromotorische Kraft eines in besonders vorsichtiger Weise zusammengestellten DANIELL-Elementes mit Zinkvitriol bei verschiedenem Procentgehalte p der Lösung desselben folgendermaassen:

p	1	3	5	7·5	10	15	20	25
E	1·125	1·133	1·142	1·120	1·118	1·115	1·111	1·111,

E wächst also bis zu etwa 5%, sinkt dann schnell und allmählich immer langsamer herab.

Sehr eingehend sind die Messungen von KITTLER[6]). Ist die Kupfersulfatlösung des DANIELL'schen Elementes concentrirt oder in der angegebenen Weise

[1]) H. F. WEBER, WIED. Ann. 7, pag. 473. 1879.

[2]) J. MOSER, WIED. Ann. 3, pag. 216. 1878; Wien. Ber. (2) 94, pag. 115. 1886.

[3]) MIESLER, Wien. Ber. (2) 95, pag. 642; u. 96, pag. 182. 1887.

[4]) PASCHEN, WIED. Ann. 41, pag. 183. 1890.

[5]) CARHART, Sill. Journ. (3) 18, pag. 374. 1884.

[6]) KITTLER, WIED. Ann, 17, pag. 865. 1882.



verdünnt, so hat die Concentration der Schwefelsäure, die durch das specifische Gewicht resp. durch die Tropfenzahl auf 1 Liter Wasser charakterisirt ist, folgenden Einfluss:

Spec. Gew. der	E bei verschiedener Conc. der Kupferlösung				
Schwefelsäure	concentrirt	10 : 100	0·6 : 100	0·2 : 100	Wasser
1·357	0·978	0·991	1·020	—	—
1·266	0.996	1·008	1·027	1·037	—
1·222	1·003	1·015	1·033	1·044	—
1·186	1·008	1·020	1·039	1·049	—
1·133	1·005	1·017	1·033	1·042	—
1·075	1·000	1·011	1·024	1·033	1·076
1·050	0·997	1·006	1·020	1·028	1·069
1·037	0·992	1·000	1·014	1·019	1·058
1·007	0·979	0·987	0·999	1·004	1·039
1·0051	0·977	0·981	0·989	0·994	—
1·0035	0·972	0·973	0·975	0·976	1·019
1·0011	0·966	0·965	0·966	0·965	1·004
20 Tropfen	0·954	0·951	0·944	0·937	—
11 „	0·952	—	0·934	0·931	0·956
6 „	0·948	0·944	0·932	0·926	0·944
2 „	0·938	0·933	0·920	0·915	0·907

Die elektromotorische Kraft des DANIELL'schen Elementes nimmt also mit dem Procentgehalt der Säure bis zu einem solchen von 25—30% zu und dann wieder ab, und dieser Einfluss ist desto grösser, je verdünnter die Kupferlösung ist, am grössten also, wenn das Kupfer von reinem Wasser umgeben ist. Frägt man ferner nach dem Einfluss der Concentration der Kupferlösung, so erhält man die merkwürdige Antwort, dass bei stärkeren Säuren die elektromotorische Kraft mit wachsender Concentration der Kupferlösung abnimmt, bei schwachen Säuren dagegen zunimmt, und dass es einen Concentrationsgrad der Säure — es ist ein sehr schwacher — giebt, bei welchem die Concentration des Kupfervitriols ohne Einfluss auf die elektromotorische Kraft ist. Schliesslich ist hinzuzufügen, dass nicht nur die elektromotorische Kraft selbst, sondern auch ihre Aenderung mit der Zeit, von der Concentration abhängig ist, und zwar erfolgt die Abnahme desto schneller, je verdünnter die Kupfersulfatlösung, aber je stärker die Säure ist. Zu ähnlichen, wenn auch nicht so vollständigen Ergebnissen ist G. MEYER [1]) gelangt.

Andere derartige Untersuchungen für das DANIELL'sche Element rühren von STREINTZ [2]), BAUMGARTNER [3]) und FROMME [4]) her; da sie aber durch die KITTLER'schen in den Hauptpunkten überholt sind, darf auf ihre Wiedergabe verzichtet werden. Dagegen sei noch die Formel angegeben, welche die neuesten bezüglichen Messungen von W. MOON [5]) zusammenfasst. Sind die Dichten der Kupfer- und der Zinklösung in BAUMÉ-Graden s und s_1, so wäre hiernach:

$$E = 1{\cdot}154 - 0{\cdot}084(s + 0{\cdot}05455\, s_1).$$

Die Elemente von BUNSEN und GROVE hat FROMME [4]) einer analogen Untersuchung unterzogen. Den Einfluss der Concentration der Salpetersäure zeigt

[1]) G. MEYER, WIED. Ann. 33, pag. 265. 1888.
[2]) STREINTZ, Wien. Ber. (2) 77. 1878.
[3]) BAUMGARTNER, Rep. p. Phys. 15, pag. 105. 1879.
[4]) FROMME, WIED. Ann. 8, pag. 326. 1879.
[5]) MOON, Centralbl. f. El. 1889, pag. 175.

folgende Tabelle, in welcher die Concentrationen in Procenten, die elektromotorischen Kräfte in willkürlicher Einheit ausgedrückt sind, und welche sich auf schwache Ströme bezieht.

%	GROVE	BUNSEN	%	GROVE	BUNSEN
96	399	395	55	360	360
90	391	391	45	354	361
86	384	388	35	348	361
78	378	378	28	343	358
61	367	366	20	336	360

Hiernach nimmt die elektromotorische Kraft des GROVE'schen Elementes mit abnehmender Concentration der Salpetersäure fortwährend ab, im Ganzen um 16%, diejenige des BUNSEN'schen Elementes dagegen nur bis zu einer Concentration von etwa 55%, von wo ab sie constant bleibt, die ganze Abnahme beträgt 9%; daraus folgt, dass, während für starke Salpetersäure beide Elemente gleiche Kraft besitzen, für schwache Säuren das BUNSEN'sche dem GROVE'schen überlegen ist. Weit geringfügiger ist der Einfluss der Concentration der Schwefelsäure; die elektromotorische Kraft nimmt bis zu einer Concentration von 25 bis 35% zu, bei weiterem Wachsen derselben in stärkerem Maasse wieder ab, die äussersten Werthe differiren etwa um 5%, innerhalb der gewöhnlichen Aenderungen der Concentration aber nur um 1—2%.

Für andere Metalle und andere Flüssigkeiten liegen weniger zahlreiche Beobachtungen vor. Einige Messungen von BRANLY für verschiedene Metalle in verschieden verdünnten Schwefelsäuren wurden bereits oben angeführt, zwischen 2% und 20% Concentration ergeben sie eine Abnahme der Kraft von 3—15% ihrer Werthe, dazwischen finden sich stellenweise aber auch Zunahmen, namentlich für die kleineren Concentrationen, also analog wie bei KITTLER. SPEYERS[1]) benutzte als Metalle Zinkamalgam und Quecksilber und dehnte seine Beobachtungen auf HCl, HNO_3, $HC_2H_3O_2$, H_2SO_4 und die entsprechenden Zinkverbindungen aus. Mit der Verdünnung wuchs die elektromotorische Kraft bei den H-Verbindungen, freilich nur bei HCl beträchtlich. Dagegen nahm sie für die Zn-Verbindungen ab. Auch BAUMGARTNER (s. o.) hat noch einige weitere Messungen angegeben.

Wirkung von Mischungen. An die Verdünnungen schliessen sich die Mischungen von Flüssigkeiten unmittelbar an. BLOCHMANN[2]) hat in systematischer Weise die elektromotorische Kraft von Elementen untersucht, welche aus Kupfer, Zink und zwei Zwischensubstanzen bestehen, letztere gebildet durch Mischung von je zwei Salzlösungen mit gleicher (und zwar dem betreffenden Metall entsprechender) Basis, aber verschiedener Säure; als Metalle dienten Zink und Kupfer, als Mischflüssigkeiten Nitrate, Chloride, Sulfate und Acetate in allen ihren Combinationen. Die Resultate wurden graphisch in Gestalt von Curven dargestellt. Man könnte erwarten, dass diese Curven schräge grade Linien wären, deren Endpunkte die elektromotorischen Kräfte der einen und der anderen der gemischten Flüssigkeiten, jede für sich allein benutzt, darstellen. Thatsächlich aber weichen die Curven von diesem Verlaufe ab, und zwar theils nach oben, theils nach unten, theils erst nach unten, dann nach oben. Am kleinsten sind die Ahweichungen bei den stärkeren Gemischen: Acetat + Sulfat (etwas

[1]) SPEYERS, Chim. News 61, pag. 293; u. 62, pag. 5. 1890.

[2]) BLOCHMANN, WIED. Ann. 37, pag. 564. 1889.



über der geraden Linie) und bei den Gemischen: Sulfat + Chlorid (etwas darunter). Andererseits kommt aber auch, nämlich bei den Mischungen der schwächeren Acetate und Sulfate, der Fall vor, dass die elektromotorische Kraft im Maximum einen grösseren Werth erreicht, als jeder der beiden Endwerthe (1·138 gegenüber 1·129 und 1·102), oder auch einen absolut kleineren. Ferner drücken z. B. schon kleine Mengen der Chloride die Kraft der Nitrate beträchtlich herab, beispielsweise schon eine kleine Spur von 0·867 auf 0·774. Schliesslich seien die Kräfte der reinen Flüssigkeiten angeführt, und zwar für die beiden angewandten Concentrationen.

	Nitrate	Chloride	Sulfate	Acetate
1 : 50 Molekeln	0·867	1·094	1·104	—
1 : 250 „	0·740	0·982	1·102	1·129

Aehnliche, aber nicht gleich systematische Untersuchungen für Lösungen von Wasserstoff- und Zinksalzen mit Zinkamalgam und Quecksilber als Metalle (s. o.) hat SPEYERS[1]) angestellt und gefunden, dass die elektromotorische Kraft der Mischungen nicht das Mittel, sondern meist nur wenig grösser als die kleinere der reinen Kräfte ist.

Einfluss der Temperatur. Dieser Einfluss soll hier nur eben erwähnt werden, da er im Zusammenhange mit der Wärmetönung der Elemente (s. das.) eingehend zu besprechen sein wird. Besonders wichtige Arbeiten hierüber haben v. HELMHOLTZ, CZAPSKI, F. BRAUN, STREINTZ, GOCKEL, SCHANSCHIEFF, G. MEYER u. s. w. veröffentlicht. Bei den Normalelementen (s. o.) sind übrigens die für den Gebrauch erforderlichen, bezüglichen Angaben bereits gemacht worden.

Andere Wirkungen und Einflüsse. Es sind ausserdem noch zahlreiche andere Wirkungen auf die Grösse und Constanz der elektromotorischen Kraft untersucht worden, die aber meist zu nahen Bezug zu den Erscheinungen der Elektrolyse und der Polarisation haben, als dass sie hier besprochen werden könnten. Nur einige mögen hier noch mit kurzen Bemerkungen Platz finden. Drei Klassen von Stoffen, welche die Grösse der elektromotorischen Kraft von Elementen besonders günstig beeinflussen, und zwar theils als erregende, theils als Zusatzstoffe angewandt, sind die Superoxyde, die Alkalien und die Stoffe Chlor, Brom, Jod. Es geht dies schon aus den obigen Zahlenangaben vielfach hervor. KOOSEN[2]) hat vielfache Combinationen eigens hieraufhin untersucht und z. B.

für Zink in Kalilösung, Kupfer in Kupfervitriol . . $E = 1·45\,D$
„ Magnesium in Magnesiumsulfat, Platin in Brom $E = 2·6\,D$

gefunden. Noch etwas höher hinauf gehen folgende Zahlen von J. REGNAULD[3]), die sich an die oben mitgetheilten anschliessen:

Natriumamalgam in Jodkalium mit gelöstem Jod, Kohle in Jodkalium . . . . $E = 2·13\,D.$
Dieselbe Kette, nur Brom statt Jod . . . . 2·60 „
„ „ „ Chlor „ „ . . . . 2·83 „
Dieselben drei Ketten mit Kaliumamalgam statt des Natriumamalgams . . . . 2·16 resp. 2·63 resp. 2·86 „

[1]) SPEYERS, a. a. O.
[2]) KOOSEN, WIED. Ann. 32, pag. 508. 1887.
[3]) J. REGNAULD, Compt. rend. 43, pag. 47. 1856.



Die höchsten Werthe endlich hat BEETZ[1]) erreicht:

Platin und Kalium in verdünnter Schwefelsäure $E = 2{\cdot}94\ D$

Fester Braunstein in übermangansaurem Kali
Kaliumamalgam in Kalilauge . . . . . . } 3·02 „

Sehr eingehend hat KUGEL[2]) den Einfluss auf Platin in Bromzinklösung, und zwar bei verschiedener Concentration letzterer, untersucht (anderes Metall Zink) und folgendes gefunden:

mgr. Brom pro *ccm.*	spec. Gew. der Lösung 2·030	*E* in Millivolt 1·637	1·373	1·184
0	1211	1216	1226	1228
0·1	1259	1319	1345	1391
1	1299	1360	1388	1525
10	1542	1713	1730	1787
100	1714	1752	1754	1821
500	1743	1772	1788	1861

Hieraus ergeben sich folgende Sätze: 1) Mit Zusatz von Brom steigt die elektromotorische Kraft erst überaus rasch, dann immer langsamer zu einem Maximum an. 2) Dies Maximum übertrifft den ursprünglichen Werth etwa um die Hälfte. 3) Die Potentialdifferenz zwischen Zink und Platin in Bromzinklösung wird durch die Aenderung der Concentration letzterer so gut wie gar nicht beeinflusst. 4) Das Wachsen der Kraft bei Zusatz von Brom erfolgt desto schneller und ist desto grösser, je verdünnter die Lösung ist. Ganz ähnlich wie Platin verhält sich übrigens auch Kohle.

Zahlreiche Untersuchungen über die Wirkung verschiedener Flüssigkeiten und verschiedener Metalle hat FROMME[3]) angestellt. Er ersetzte z. B. die Salpetersäure des GROVE'schen Elementes durch Chromsäure oder durch BUNSEN'sche Chromsäuremischung, das Platin durch Palladium, Gold, Gaskohle oder Aluminium. Ebenso macht A. KÖNIG[4]) den Versuch, die Salpetersäure in den Elementen von GROVE und BUNSEN durch Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zu ersetzen (Elemente »GROVE-LANDOLT« resp. »BUNSEN-LANDOLT«). JENKIN[5]) u. A. untersuchten den Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit der Metalle. WARBURG[6]) verfolgte die Frage der Aenderung der Elemente mit der Zeit, wie sie auch im offenen Zustande eintritt und z. B. von DAMIEN[7]) neuerdings in vielen Fällen Monate lang verfolgt worden ist. WARBURG findet die Erklärung in der in den Flüssigkeiten der Elemente enthaltenen Luft resp. dem Sauerstoff derselben und weist dies durch Construction von zur Hälfte luftleeren, zur Hälfte lufterfüllten Elementen (»Luftelemente«) nach. Ferner wies NIEMÖLLER[8]) darauf hin, dass der Druck auf die Flüssigkeit einen Einfluss auf die elektromotorische Kraft haben muss, dass die Aenderung derselben dem Quadrate des Druckes proportional sein muss, und dass sie sich schon bei Drucken von 30—40 Atmosphären constatiren lassen

1) BEETZ, POGG. Ann. 90, pag. 42. 1853.
2) KUGEL, a. a. O.
3) FROMME, WIED. Ann. 19, pag. 300 u. an a. O.
4) A. KÖNIG, WIED. Ann. 17, pag. 347. 1882.
5) JENKIN, Phil. Mag. (5) 20, pag. 126. 1885.
6) WARBURG, WIED. Ann. 38, pag. 321. 1889.
7) DAMIEN, Ann. chim. phys. (6) 6, pag. 289. 1885.
8) NIEMÖLLER, WIED. Ann. 18, pag. 429. 1883.

würde. Thatsächlich haben BICHAT und BLONDLOT[1]) einen solchen Einfluss bei Elementen aus Kupfer-Kupfervitriol-Platin resp. Silber-salpetersaure Silberlösung-Platin constatirt, er betrug für 100 Atm. etwa 1 resp. 2 Millivolt. Endlich haben HALLWACHS und RIGHI[2]) die Entdeckung gemacht, dass die Beleuchtung auch unabhängig von thermischen Wirkungen und insbesondere gerade bei Anwendung sehr brechbarer Strahlen, eine besondere elektromotorische Kraft in den Metallen wachruft (s. Photoelektricität). F. AUERBACH.

Elektrische Ströme.

Einleitung. Wie in der Elektrostatik, so muss man auch in der Elektrodynamik, d. h. in der Lehre von der Bewegung der Elektricität, zwei Klassen von Körpern unterscheiden, welche einander gegenüber stehen oder von denen, richtiger gesagt, die eine der Grenzfall der anderen ist, und welche man gewöhnlich Nichtleiter und Leiter nennt. Auch definirt man sie gewöhnlich schlechtweg dahin, dass in jenen die Elektricität an den Ort ihrer Erregung resp. Zufuhr gebunden sei, in diesen dagegen über den ganzen Körper sich verbreiten könne. Um das Wesen des Gegensatzes tiefer zu erfassen, muss man jedoch sofort hinzusetzen, dass die gedachte Verbreitung auch thatsächlich in den Leitern stets erfolgt, und zwar so lange, bis die elektrische Kraft überall auf null oder, was dasselbe ist, das Potential überall auf einen constanten Werth reducirt ist. Schliesslich kann man, wie es in neueren Darstellungen geschehen ist[3]), noch einen Schritt weiter gehen, den Nachdruck auf den letzten Satz der Definition legen und sagen: Leiter sind solche Körper, in denen die elektrische Kraft oder die Potentialunterschiede von selbst dahinschwinden; Nichtleiter solche Körper, in denen sie, sich selbst überlassen, ungeschwächt erhalten bleiben. Man wird etwa die Nichtleiter hinsichtlich ihres elektrischen Verhaltens mit den festen Körpern hinsichtlich ihrer Gestaltsverhältnisse, die Leiter aber mit den Flüssigkeiten vergleichen dürfen, insofern die festen Körper eine selbständige Gestalt haben, während Niveauabweichungen, die man den Flüssigkeiten beibringt, von selbst wieder verschwinden. Die Ausdrücke Leiter und Nichtleiter bleiben dabei, wie die nähere Betrachtung lehrt, immer noch in gewissem Sinne richtig; hinsichtlich der gewöhnlich sogen. freien Elektricität sind zwar alle Körper als Leiter zu betrachten und es giebt daher auch eine Elektrodynamik der Nichtleiter; der durch den Namen angedeutete Gegensatz besteht jedoch hinsichtlich der von aussen zugeführten Elektricität, die man nach der neuen Auffassung passend als die wahre bezeichnet.

Ströme in Leitern. Auf den Leitern nimmt, wie gesagt, ohne äussere Einwirkung das anfänglich gestörte Potential einen überall gleichen Werth an. Es spielt also hier genau dieselbe Rolle wie bei den schon einmal zum Vergleich herangezogenen Flüssigkeiten das Niveau, ferner wie bei der Wärme die Tem-

---

[1]) BICHAT u. BLONDLOT, Journ. de phys. (2) 2, pag. 503. 1883.

[2]) Vergl. HALLWACHS, WIED. Ann. 40, pag. 338, wo die Literatur zusammengestellt ist.

[3]) Man sehe insbesondere HERTZ, Gött. Nachr. 1890, pag. 114 u. 125.

peratur. Man kann diese Analogie weiter ausführen und, gerade wie von Flüssigkeitsströmen und Wärmeströmen, auch von elektrischen Strömen reden, ohne dabei in den beiden letzten Fällen irgend etwas anderes als eben die Thatsache des Ausgleichs ausdrücken zu wollen, insbesondere ohne über die Natur dessen, was wir Wärme, resp. Elektricität nennen, eine Hypothese aufzustellen. Verbindet man etwa zwei Leiter, auf deren jedem das Potential einen constanten, aber für beide verschiedenen Werth hat, durch einen Draht mit einander, so wird in diesem ein elektrischer Strom fliessen. Freilich schwächt sich derselbe, gerade wie der Flüssigkeits- oder Wärmestrom in den entsprechenden Fällen, fortwährend ab, weil die Differenz der Potentiale, der er seinen Ursprung verdankt, immer geringer und geringer wird, und schliesslich hört er, sobald auf beiden Leitern das Potential denselben Werth angenommen hat, gänzlich auf. Im allgemeinen wird sich der Process bei der Elektricität sogar weit rascher abspielen, als bei den Flüssigkeiten oder der Wärme, derart, dass ein solcher elektrischer Strom, den man als Uebergangsstrom[1]) bezeichnen kann, weder praktische Verwendbarkeit besitzt noch zum Studium der Gesetze der elektrischen Ströme geeignet erscheint. Man muss sich zu beiden Zwecken vielmehr Ströme verschaffen, welche in zweifacher Hinsicht von dem eben gedachten abweichen, die nämlich einmal von längerer und zwar möglichst von unbeschränkter Dauer, und die ausserdem von — soweit möglich — constanter Stärke sind, Ströme, welche man stationäre Ströme nennt, und welche man etwa den Wasserläufen auf der Erdoberfläche oder dem Wärmestrome vom Innern nach der Oberfläche der Erde zur Seite stellen kann. Man erhält solche Ströme, wenn man in dem oben gedachten Falle den auf höherem Potential befindlichen Leiter fortdauernd ladet, den andern fortdauernd entladet, derart, dass ihre Ladungen stets dieselben bleiben. Am geeignetsten hierfür ist offenbar eine Anordnung, bei welcher die beiden constant erhaltenen Potentialoberflächen nicht an den Enden eines geradlinig gedachten Verbindungsdrahtes sich befinden, sondern in unmittelbare Nachbarschaft von einander gebracht und einerseits durch die betreffende potentialerhaltende Vorrichtung direkt, andererseits durch einen kreisförmig gebogenen Draht oder allgemeiner, durch einen beliebig gestalteten körperlichen Leiter mit einander verbunden werden; was man dann erhält, ist ein geschlossener oder Kreisstrom. Vorrichtungen von der gedachten Art sind die galvanischen Combinationen (s. d. Art.), Thermosäulen, magnetelektrische oder dynamoelektrische Maschinen, lichtempfindliche Zellen (s. w. u.) und noch andere mehr; sie sind die Analoga zu der Combination: Wolken—Ozean für die Wasserläufe, zur MARIOTTE'schen Flasche, zu den thermischen Combinationen: Vulkane—Austrahlung oder Kessel—Condensator u. s. w. Alle diese elektrischen Apparate haben das mit einander gemein, dass sie — thatsächlich freilich nur bis zu einem gewissen Grade — zwischen ihren Polen (Klemmen) eine dauernde und constante Potentialdifferenz erhalten und somit dauernde und constante Ströme liefern. Von der Besonderheit dieser Stromquellen wird im vorliegenden Artikel nicht die Rede sein, es wird sich lediglich um die Gesetze der stationären Ströme als solcher handeln, wobei nur da, wo es des unmittelbaren Anschlusses halber angezeigt erscheint, auch auf die nicht stationären, veränderlichen Ströme, denen im übrigen spätere Kapitel gewidmet sind, hinzuweisen sein wird. Hieraus ergiebt sich zugleich, dass es sich im folgenden weniger um neue qualitative Erscheinungen handeln wird, als vielmehr um die Feststellung der quantitativen, der räumlichen und der zeitlichen Gesetze der elektrischen Ströme.

---

[1]) MAXWELL, Lehrb. der El. u. d. Magn. 1, pag. 372.

Allgemeine Grundlagen.

Grundgleichung der stationären Ströme. Das Potential in einem inneren Punkte des Leiters sei P, ein durch diesen Punkt gelegtes Flächenelement ds, die Richtung seiner Normale n und λ eine Constante, die man als specifische Leitungsfähigkeit des Mittels bezeichnen kann; dann ist die in der Zeiteinheit durch ds fliessende Elektricitätsmenge:

$$E = -\lambda \frac{\partial P}{\partial n} ds,$$

wo das negative Vorzeichen ausdrückt, dass die Elektricität in derjenigen Richtung fliesst, in welcher P abnimmt; adoptirt man die Hypothese von zwei entgegengesetzten Elektricitäten, so gilt obige Formel für die Bewegung der positiven Elektricität. Soll die Strömung stationär sein, und setzt man aus lauter Elementen ds eine geschlossene Fläche zusammen, so muss in den von ihr eingeschlossenen Raum in irgend einer Zeit ebenso viel Elektricität ein- wie aus ihm austreten; oder, algebraisch ausgedrückt, die gesammte in ihn eintretende Elektricitätsmenge muss null sein, in Formel:

$$\int \lambda \frac{\partial P}{\partial n} ds = 0.$$

Bekanntlich kann man dieses Oberflächenintegral in ein Raumintegral

$$\int \lambda d\tau \left(\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial z^2}\right)$$

verwandeln, wo $d\tau$ das Raumelement und xyz die rechtwinkligen Coordinaten sind; da nun die bezügliche Gleichung für jeden noch so kleinen Raum gelten muss, erhält man, wenn man die Summe der drei zweiten Differentialquotienten mit Δ bezeichnet:

$$\Delta P = 0. \tag{1}$$

Dies ist die Grundgleichung der stationären elektrischen Ströme. Sie ist, wie man sieht, identisch mit der Potentialgleichung für ponderable Massen oder ruhende Elektricität in Räumen ausserhalb derselben. Wie in der Elektrostatik, so folgt also auch hier, dass die Elektricität sich nur an der Oberfläche der Leiter befindet. Eine sehr interessante Veranschaulichung der Bedeutung der Gleichung hat MACH[1]) gegeben. Bildet man nämlich von der Funktion P den Mittelwerth für die ganze Umgebung des Punktes xyz, indem man dabei allen Punkten Gewichte beilegt, die mit der Entfernung von xyz nach einem raschen Gesetze abnehmen, so findet man, dass dieser Mittelwerth sich von P selbst um eine Grösse unterscheidet, welche, von einem Faktor abgesehen, ΔP ist. In allen Fällen, wo obige Gleichung gilt, ist also in irgend einem Punkte P gleich dem in der obigen Weise berechneten Mittelwerthe der Umgebung. Freilich nur in erster Näherung, da ΔP nur das erste Glied der TAYLOR'schen Entwickelung ist — eine Einschränkung, die zu weiteren, aber nicht hierher gehörigen Betrachtungen Anlass giebt. Man kann hieran eine vorläufige Bemerkung knüpfen. Ist nämlich der Strom nicht stationär, so gilt das Resultat im Allgemeinen natürlich nicht, die Elektricität dringt dann in das Innere des Leiters ein; die Tiefe des Eindringens wird jedoch eine sehr geringe sein in den beiden extremen Fällen, wenn die Abweichung vom stationären Charakter entweder eine sehr geringfügige und allmähliche, oder aber eine sehr rasche und von periodischer Natur ist, sodass man den Mittelwerth der in der Zeiteinheit hindurchtretenden Elektricitäts-

[1]) MACH, WIED. Ann. 17, pag. 863. 1882.

menge einführen[1]) und von einer periodisch stationären Strömung sprechen kann.

Es darf nicht verschwiegen werden, dass die concrete Vorstellung des erlangten Resultates schwierig ist. Denn einerseits findet im ganzen Raume des Leiters Elektricitätsbewegung statt, andererseits liegen die freien elektrischen Massen, die das Potential P hervorrufen und die Strömung bedingen, ganz auf der Oberfläche. Daraus folgt, dass die Strömung nicht eine Strömung freier Elektricität sein kann. Nach der Hypothese der beiden entgegengesetzten Elektricitäten muss man annehmen, dass in jedem Raumelemente von beiden die gleiche Menge vorhanden ist, und dass diese sich in entgegengesetzten Richtungen bewegen; nach der unitarischen Auffassung muss man annehmen, dass das Raumelement stets die natürliche Elektricitätsmenge enthalte, die sich nur substantiell fortwährend ersetzt.

Geometrische Vorstellung. Da das Potential in einem beliebigen inneren Punkte des Leiters nach der einen Seite zu-, nach der anderen abnimmt, lässt sich durch ihn eine Fläche legen, in welcher es constant ist; diese Flächen, deren Gleichung $P = C$ ist, heissen Flächen gleichen Potentials, sie durchsetzen den Körper, ohne sich gegenseitig zu schneiden. Innerhalb einer solchen Fläche, d. h. durch eine sie senkrecht schneidende Fläche hindurch findet keine Strömung statt. Dagegen ist die Strömung durch ein Element einer Fläche gleichen Potentials hindurch in der Richtung der Normale desselben ein Maximum, d. h. grösser als durch irgend ein anderes an demselben Orte gelegenes Flächenelement. Die gedachte Normale, oder allgemeiner die überall zu den Flächen gleichen Potentials normalen Linien, welche ganz allgemein die Richtung der Kraft bestimmen und darum Kraftlinien heissen, sind daher bei der stationären Bewegung zugleich die Stromlinien, die in ihrer Richtung durch den Gesammtquerschnitt fliessende Elektricitätsmenge ist die Stromstärke; man kann sie in der bekannten Weise in Stromcomponenten nach den Coordinatenaxen zerlegen. Eine nur aus Stromlinien zusammengesetzte Fläche heisst Stromfläche, und insbesondere, wenn sie schlauchartig geschlossen ist, Stromröhre oder Stromfaden. Für alle Querschnitte einer Stromröhre hat offenbar die hindurchgehende Elektricitätsmenge denselben Werth. Am zweckmässigsten stellt man sich die Stromröhren von viereckigem Querschnitt vor, indem man sie sich durch die vier Flächen begrenzt denkt, die zwei benachbarte Paare von Stromflächen gegenseitig aus sich herausschneiden; bezeichnet man überdies als benachbarte Stromflächen solche, deren Gleichungen sich überall durch dieselbe und zwar unendlich kleine Differenz der Parameter charakterisiren, so kann man sich den ganzen Raum als ein System gleichwerthiger Stromröhren vorstellen; die Durchschnitte der Stromflächen sind dann die Stromlinien. Zieht man nun irgend eine Fläche, so hat man in der Zahl der sie durchschneidenden Stromröhren oder auch Stromlinien ein Maass für die in der Zeiteinheit hindurchgehende Elektricitätsmenge, sodass die Stromlinien nicht nur die Richtung, sondern auch die Stärke des Stromes veranschaulichen, insbesondere stellt die Dichte der Stromlinien die Stromdichte dar. Endlich heisst eine von zwei aufeinanderfolgenden Stromflächen eingeschlossene Schicht des Leiters Stromschale, und der Parameter der Stromflächengleichung, da er die Stromvertheilung auf der Schale vollständig bestimmt, Stromfunktion. Die angedeutete geometrische

---

[1]) v. BEZOLD, WIED. Ann. 3, pag. 12. 1878.



Vorstellung lässt sich leicht in Formeln bringen, es sei beispielsweise auf MAXWELL[1]) verwiesen.

Grenzbedingungen. Zu der Grundgleichung müssen selbstverständlich noch Bedingungsgleichungen hinzugefügt werden, welche an der Grenze heterogener Mittel erfüllt sein müssen. Die eine von ihnen lautet, in völliger Analogie mit der Wärmelehre:

$$\lambda_1 \frac{\partial P_1}{\partial n_1} + \lambda_2 \frac{\partial P_2}{\partial n_2} = 0, \tag{2}$$

wo λ_1 und λ_2 die beiden Leitungsfähigkeiten, n_1 und n_2 die Normalen eines Grenzelementes in das eine und das andere Mittel hinein sind. Ist das zweite Mittel ein Nichtleiter, also $\lambda_2 = 0$, so wird einfacher

$$\frac{\partial P_1}{\partial n_1} = 0, \tag{3}$$

d. h. die Oberfläche des gedachten Leiters ist aus Stromlinien gebildet. Es ist das eben der Ausdruck dafür, dass keine Elektricität aus dem Leiter in den Nichtleiter übertritt. Man kann die Grenze des Leiters gegen einen Nichtleiter, im Gegensatz zu der zwischen Leitern, als die freie Oberfläche des Leiters bezeichnen.

Die zweite Grenzbedingung würde in Analogie mit der Wärmelehre, wo die Temperaturen zu beiden Seiten der Grenze einander gleich sind, $P_1 = P_2$ lauten, die Analogie findet aber hier nicht mehr statt. In zwei verschiedenartigen, an einander grenzenden Medien hat vielmehr das Potential zwei von einander verschiedene Werthe, ihre Differenz heisst die elektrische Differenz der beiden Leiter, oder auch, wenn auch streng genommen mit etwas anderer Bedeutung, die elektromotorische Kraft ihrer Berührung (s. o. pag. 110). Allerdings könnte man etwas ähnliches auch auf thermischem Gebiete künstlich herstellen, z. B. mittelst schmelzenden Bleis und schmelzenden Eises, man würde dann auch eine dieser Combination eigenthümliche thermische Differenz und in Folge derselben einen geschlossenen Wärmestrom erhalten. Der Unterschied ist aber der, dass in Bezug auf die Elektricität den Körpern eine derartige Verschiedenartigkeit ohne weiteres innewohnt, und dass die betreffenden Erscheinungen dadurch viel wichtiger und mannigfaltiger werden. In einem System sich selbst überlassener Leiter ist thermisches Gleichgewicht stets möglich, elektrisches aber nur, wenn alle Glieder des Systems einer und derselben Spannungsreihe angehören (pag. 112), d. h. wenn die elektrische Differenz $G(1, 2)$ irgend zweier in dem System vorhandener Leiter sich als die Differenz einer dem ersten und einer dem zweiten Leiter charakteristischen Grösse $G(1) - G(2)$ darstellen lässt. Dies ist z. B. nicht mehr der Fall, sobald Säuren in dem System vorhanden sind, und eben dann entstehen nothwendig Ströme. Die zweite Grenzbedingung nimmt hiernach die Form an.

$$P_1 - P_2 = G(1, 2). \tag{4}$$

Folgerungen. 1) Es lässt sich zeigen, dass, wenn alle in dem System mitwirkenden elektrischen Differenzen bekannt sind, alle Potentiale bis auf eine Constante oder, was dasselbe ist, die Grössen $\partial P_1/\partial n$ u. s. w. vollständig bestimmt sind, und das genügt, um die Strömung zu kennen. Der Beweis, der ebenso wie diese ganze Grundlegung von KIRCHHOFF[2]) herrührt, wird geführt, indem man zwei verschiedene Potentialvertheilungen P und P' als möglich

[1]) MAXWELL, Lehrb. d. El. u. d. Magn. 1, pag. 425.

[2]) KIRCHHOFF, POGG. Ann. 75, pag. 189. 1848. Ges. Abh. pag. 33. Vgl. auch KIRCHHOFF, POGG. Ann. 78, pag. 506. 1849. Ges. Abh. pag. 49.

annimmt, auf ihre Differenz π die Gleichungen (2) bis (4) anwendet, woraus folgt, dass das Oberflächenintegral über $\pi\partial\pi/\partial n$ verschwindet, und dieses Resultat auf das diesem Oberflächenintegral bei bestehender Gleichung (1) äquivalente Raumintegral über $(\partial\pi/\partial x)^2 + (\partial\pi/\partial y)^2 + (\partial\pi/\partial z)^2$ ausdehnt; letzteres kann aber nur verschwinden, wenn $\partial\pi/\partial x$ u. s. w. selbst null, also π eine Constante ist.

2) HELMHOLTZ'sches Princip der Superposition elektrischer Ströme[1]). Wenn in einem beliebigen Systeme von Leitern elektromotorische Kräfte an verschiedenen Stellen vorkommen, so ist die Spannung in jedem Punkte gleich der algebraischen Summe der Spannungen, welche jede einzelne Kraft für sich hervorbringen würde, und dasselbe gilt von den Stromcomponenten. Man leitet diesen Satz leicht aus der Form der Grundgleichungen ab und sieht dann zugleich, dass er nicht mehr gilt, wenn die elektromotorischen Kräfte nicht constant, sondern von der Stromdichte abhängig sind.

3) Princip der elektromotorischen Oberfläche[2]). Für jeden Leiter A, in dessen Innerem elektromotorische Kräfte beliebig vertheilt sind, lässt sich eine bestimmte Vertheilung elektromotorischer Kräfte in seiner Oberfläche angeben, welche in jedem angelegten Leiter B dieselben abgeleiteten Ströme wie die inneren Kräfte von A hervorbringen würde.

4) Die Verbindung der beiden letztgenannten Principien führt zu einigen weiteren interessanten Sätzen, die ebenfalls theils von v. HELMHOLTZ, theils von KIRCHHOFF herrühren, und auf welche bei der näheren Betrachtung körperlicher Leiter noch zurückzukommen sein wird.

5) Theorem von der gleichen gegenseitigen Wirkung zweier elektromotorischen Flächenelemente[3]). Wählt man im Innern eines zusammengesetzten, elektromotorisch aber nicht wirksamen Leitersystems zwei beliebige Flächenelemente a und b und ertheilt erst dem a, dann dem b eine gleiche elektromotorische Kraft, so fliesst im ersten Falle durch b ebenso viel Elektricität, wie im zweiten durch a. Der Beweis ergiebt sich aus dem GREEN'schen Satze. Auch von der Bedeutung dieses Theorems wird noch die Rede sein.

Experimentelle Bestätigung der Grundlagen. Obgleich die angegebenen Grundgleichungen und die Folgerungen aus ihnen theoretisch einleuchtend und unanfechtbar sind, würde es doch nicht überflüssig sein, ihre Giltigkeit auch durch den Versuch zu erweisen. In Bezug auf die meisten Punkte scheitert dies jedoch an der praktischen Unausführbarkeit derartiger Versuche, da man insbesondere die etwa vorhandene innere Elektricität und die Strömungen im Innern der Leiter nicht oder doch nicht in einer für den vorliegenden Zweck einwandfreien Weise verfolgen kann. Jedoch ist es v. HELMHOLTZ[4]) gelungen, durch ein Verfahren, bei welchem Stromstärken nur in linearen Leitern zu messen sind, den Satz von der elektromotorischen Oberfläche und einige Folgerungen aus ihm zu bestätigen, ebenso auch das Theorem 5). Der Satz, der aus der Definition des stationären Stroms unmittelbar folgt, dass nämlich durch alle Querschnitte einer Stromröhre dieselbe Elektricitätsmenge fliesse, lässt sich in dieser Form natürlich auch nicht experimentell verfolgen, wohl aber der durch Integration über alle

[1]) v. HELMHOLTZ, POGG. Ann. 89, pag. 212. 1853. Wiss. Abh. 1, pag. 476. Vorher schon ausgesprochen, resp. stillschweigend angenommen von SMAASEN, POGG. Ann. 69, pag. 161. 1846 und DU BOIS-REYMOND, Unters. üb. thier. Elektr. 1, pag. 647. 1848.

[2]) v. HELMHOLTZ, ebenda pag. 217; Wiss. Abh. 1, pag. 481.

[3]) v. HELMHOLTZ, ebenda pag. 353; Wiss. Abh. 1, pag. 496.

[4]) v. HELMHOLTZ, ebenda pag. 359; Wiss. Abh. 1. pag. 502.



Röhren aus ihm folgende Satz, dass die Stromstärke in dem ganzen, von Erregungsstellen freien Theil zwischen zwei Erregungsstellen die gleiche ist, und dass dies auch für beliebig viele zwischengestaltete Erregungsstellen gilt, falls nur die verschiedenen Leiter eine einfache Aufeinanderfolge bilden. In die Sprache der Praxis übertragen heisst das für den einfachsten Fall: In einem geschlossenen galvanischen Kreise, der hinsichtlich aller Strecken, die Elemente enthalten, einfach ist, ist die Stromstärke überall dieselbe, wobei vielfache Strecken natürlich zusammengefasst werden müssen. Die Richtigkeit dieses Satzes ist namentlich von FECHNER[1]) und von R. KOHLRAUSCH[2]) durch Beobachtung der Schwingungen resp. Ablenkungen von Magnetnadeln, die über die verschiedenen Theile der Schliessung gebracht wurden, nachgewiesen worden, und zwar sowohl für Draht- als auch für körperliche Leitungen, insbesondere auch für die Ströme in den Elementen selbst.

Lineare Ströme.

Potentialvertheilung[3]). Der Leiter sei mit der Luft oder einem anderen Nichtleiter in Berührung und linearen Charakters, d. h. von überall gleichem und im Vergleich mit der Länge kleinem Querschnitt. Seine Oberfläche ist dann von Stromlinien gebildet und jeder seiner Querschnitte eine Fläche gleichen Potentials. Die durch einen solchen Querschnitt in der Zeiteinheit fliessende Elektricitätsmenge ist hier die Intensität des Stromes oder die Stromstärke. Ihrer experimentellen Messung ist der besondere Art. »Strommessung« (s. w. u.) gewidmet. Nennt man die Längscoordinate s, den Querschnitt q, das spezifische Leitungsvermögen λ, so ist die Stromstärke (s. o.)

$$i = -\lambda \frac{\partial P}{\partial s} q. \tag{5}$$

Ist der Strom stationär, also i eine Constante, so kann man integriren und findet für irgend eine Stelle s der Schliessung:

$$P = c - \frac{is}{\lambda q}. \tag{6}$$

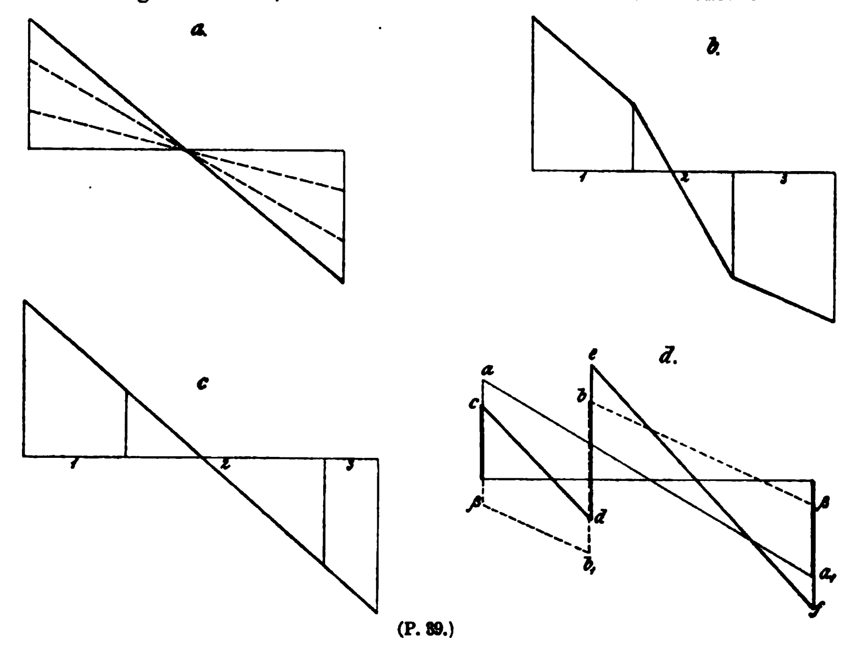
Das Potential ist also eine abnehmende lineare Funktion der wachsenden Abstände vom positiven Pole des Stromerzeugers. Der Grad des Abfalls, also der Faktor von s, heisst das Gefälle, es ist der Stromstärke direkt, dem Leitungsvermögen und dem Querschnitte umgekehrt proportional. Für eine Schliessung, die (abgesehen von dem erregenden Element) überall dasselbe Leitungsvermögen und denselben Querschnitt aufweist, kann man demgemäss das Potential als eine gerade Linie darstellen, und zwar als eine desto steilere, je stärker der Strom oder, auf die Ursache zurückgeführt, je grösser die elektromotorische Kraft des Elementes ist (Fig. 39*a*). Setzt sich dagegen die Schliessung aus mehreren Stücken zusammen, deren jedes für sich linear ist, für die aber q und λ verschiedene Werthe haben, so ist das Gefälle für jedes Stück verschieden, und somit erhält man eine gebrochene gerade Linie (Fig. 39*b*). Man kann auch hier wiederum eine ungebrochene gerade Linie erhalten, wenn man als Abscissen nicht die Strecken, also die Längen der einzelnen Stücke, sondern ihre durch λq dividirten Längen, die man nach OHM die reducirten Längen nennt, aufträgt (Fig. 39*c*); in den

[1]) FECHNER, Maassbest. üb. d. galv. Kette. pag. 27. 1831.

[2]) R. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. 97, pag. 401. 1856.

[3]) Die folgenden Betrachtungen und Definitionen rühren grösstentheils von OHM her: G. S. OHM, Die galv. Kette, mathematisch bearbeitet; Berlin 1827. Neudruck Leipz. 1887.

Figuren sind die wirklichen Längen der drei angenommenen Stücke gleich gross, für die Produkte λq Werthe wie $1 : 1/2 : 2$ angenommen; der absolute Abfall ist auf jedem der drei Stücke in beiden Figuren derselbe. Ist endlich (Fig. 39 *d*) ausser an derjenigen Stelle der Schliessung, welche durch die beiden Enden der Grundlinie dargestellt wird, noch an einer anderen eine elektromotorische Kraft



(F. 39.)

thätig, so superponiren sich die ausgezogene Linie aa_1 und die gestrichelte Linie $b\beta\beta b_1$ (die beiden Punkte β fallen zusammen) zu der stark ausgezogenen Linie $cdef$, welche an zwei Stellen, nämlich zwischen d und e und zwischen f und c Unstetigkeiten aufweist.

Widerstand. Denkt man sich die Gleichung (6) für zwei Querschnitte, d. h. für zwei Werthe von s aufgestellt, und die eine Gleichung von der anderen abgezogen, so tritt in dem Resultat die Grösse

$$w = \frac{s - s'}{\lambda q} = \frac{l}{\lambda q} \tag{7}$$

auf, wo l die Länge des betreffenden Leiterstückes ist. Diese Grösse heisst der elektrische Widerstand, sie ist eine Grösse, welche bei allen Strömungs- und Schwingungserscheinungen, also z. B. auch in der Hydrodynamik und in der Akustik eine Rolle spielt, in der Elektrodynamik aber von ganz besonderer Bedeutung ist; der Begriff lässt sich, wie weiter unten gezeigt werden soll, unter Umständen auch auf nicht lineare Leiter übertragen. Der Widerstand eines linearen Leiters ist, wie man sieht, seiner Länge direkt, seinem Querschnitt und dem specifischen Leitungsvermögen des Materials umgekehrt proportional; er wird also desto kleiner ausfallen, je kürzer, dicker und von je besser leitendem Material man den Leiter wählt.

OHM'sches Gesetz. Bildet man jetzt die gedachte Differenzgleichung thatsächlich, und zwar für die ganze Schliessung, in der zunächst nur eine einzige Erregungsstelle sich befinde, setzt man für die Differenz $P—P'$, d. h. für die Differenz der Potentiale an den Polen des Elementes die elektromotorische Kraft e [in Gleichung (4) $G(1, 2)$ genannt], und führt man rechts w ein, so erhält man:

$$e = iw \text{ oder } i = \frac{e}{w}, \tag{8}$$

in Worten, die Stromstärke ist gleich der elektromotorischen Kraft dividirt durch den Widerstand. Es ist einleuchtend, dass dieselbe Beziehung gilt, wenn mehrere Erregungsstellen in der Schliessung sind, und e die Summe ihrer elekromotorischen Kräfte bedeutet; auch w setzt sich natürlich im allgemeinen aus den Widerständen der einzelnen Stücke zusammen. Da in dem Ausdrucke (7) für w die Grösse λ zunächst nur eine relative Bedeutung hat, muss man die Gleichung (8), d. h. das OHM'sche Gesetz, zugleich als die absolute Definition des Widerstandes betrachten und kann es dann auch mit den Worten aussprechen: Der elektrische Widerstand ist von der Stromstärke unabhängig. Eine selbstständige Definition des absoluten Widerstandes lässt sich bei dem heutigen Stande unserer Kenntnisse von der Constitution der Körper nicht geben, da man nicht weiss, in welchem Maasse bei der Leitung die Verwandlung von elektrischer in calorische Energie stattfindet, hierin aber das Wesen des Widerstandes beruht. Die Gleichung (8) heisst das OHM'sche Gesetz; sie wurde, nach vorangegangenen experimentellen Arbeiten, theoretisch zuerst von OHM[1]), in der obigen Weise aber, der fortgeschrittenen Klärung der Begriffe entsprechend, von KIRCHHOFF (namentlich in seinen Vorlesungen) abgeleitet.

Experimentelle Prüfung des OHM'schen Gesetzes. Sie bietet im Princip keine Schwierigkeiten dar, jedoch ist es nicht in allen Fällen ganz leicht solche Anordnungen zu treffen, dass die Controlle eine einigermaassen genaue wird, und die höchste Genauigkeit ist nur durch sehr complicirte Einrichtungen zu erzielen; die bezüglichen Versuche sind daher, obwohl schon von OHM und seinen Zeitgenossen[2]) begonnen, bis in die neueste Zeit fortgesetzt und dabei immer weiter vervollkommnet worden. Die Hauptsache ist, dafür zu sorgen, dass bei einer bestimmten Versuchsreihe von den verschiedenen, die Stromstärke bestimmenden Grössen nur die Eine und, wenn es der Widerstand ist, sogar nur einer seiner Faktoren, variire, die anderen aber unverändert bleiben, event. in bekannter, durch jene Aenderung mit bestimmter Weise, sich ändern. Die Methodik besteht bei diesen Versuchen entweder in der Strommessung mit einem der in dem betr. Art. angegebenen Apparate oder in einem Nullverfahren u. s. w.

Um die Abhängigkeit des Widerstandes und damit der Stromstärke von der Länge der Leiter zu erweisen, muss man nicht nur die Länge der Drahtleitungen u. s. w. in einem bestimmten Verhältnisse verändern, z. B. ver-n-fachen, sondern ebenso auch mit der — hier besser als Dicke zu bezeichnenden — Länge der Flüssigkeitsschicht im Element verfahren, was am einfachsten bei Anwendung eines mit Flüssigkeit gefüllten Troges, in welchem rechteckige Metallplatten verschiebbar sind, zu bewerkstelligen ist; ebenso endlich auch mit der Länge der Leitung innerhalb des zum Zwecke der Strommessung in die Schliessung eingeschalteten Apparates. Letzteres ist nun wohl kaum ausführbar ohne gleichzeitige Aenderung der Wirksamkeit dieses Apparates, und es bleibt daher nur übrig, entweder dafür zu sorgen, dass der Widerstand dieses Apparates sehr klein sei gegen die beiden erst genannten Widerstände, was am ehesten bei einer

[1]) OHM, Die galvanische Kette mathematisch bearbeitet. Berlin 1827. Neudruck Leipz. 1887; insbesondere pag. 20. Der Ausdruck »Widerstand« kommt bei OHM noch nicht vor, es wird dafür stets der Ausdruck »reducirte Länge« gebraucht.

[2]) OHM, SCHWEIGGER's Journ. 44. 1825; 46, pag. 137. 1826; 49, pag. 1. 1827. Auch POGG. Ann. 4, pag. 79. 1825. Ein Verzeichniss seiner sämmtlichen elektrischen Abhandlungen s. POGG. Ann. 55, pag. 178. 1842. — FECHNER, Maassbestimmungen. Leipz. 1831.

Tangentenbussole mit einer einzigen dicken Windung der Fall sein wird, und man findet dann in der That, dass die Stromstärke auf den *n* ten Theil herabsinkt; oder aber bei der Verlängerung der Leitung im Apparate auch seine Wirksamkeit in einer Weise zu steigern, welche sich in Rücksicht ziehen lässt. So schloss POUILLET [1]) mit einem Thermoelement und Drahtwindungen, die auf einem Galvanometerrahmen aufgewickelt waren, einen Kreis; durch Verdoppelung dieser Windungen wurde offenbar die Wirksamkeit des Messapparates ebenfalls verdoppelt; der Ausschlag blieb aber derselbe, woraus folgt, dass der Strom mit Verdoppelung der Länge der Leitung auf die halbe Stärke zurückgegangen war.

Die Abhängigkeit vom Querschnitte kann man nunmehr, indem man die Abhängigkeit von der Länge bereits als bekannt voraussetzt, einfach durch Substitution ermitteln. Man braucht nur zu sehen, wie sich die Längen zweier Leiter verhalten müssen, damit, wenn ihre Querschnitte sich wie $1 : n$ verhalten, der Strom bei Ersetzung des einen durch den anderen unverändert bleibt; den zweiten Leiter wird man zu diesem Zwecke passend mit einem Schieber versehen, um ihn auf die gesuchte Länge abgleichen zu können. Man findet, dass die Längen sich ebenfalls wie $1 : n$ verhalten müssen, und daraus folgt, dass der Widerstand umgekehrt, die Stromstärke direkt proportional mit dem Querschnitt ist. Es könnte ferner die Frage aufgeworfen werden, ob, bei gleicher Grösse des Querschnitts, seine Gestalt von Einfluss auf den Widerstand sei. Dass dies nicht der Fall ist oder richtiger gesagt, dass dieser Einfluss kein sehr erheblicher sein kann, folgt daraus, dass, wenn man einen Draht flach klopft und durch Ausglühen wieder auf seine alte Härte bringt, der Widerstand sich nicht ändert.

Endlich zeigt ein einfacher Versuch, dass der Widerstand und die Stromstärke auch bei gleichen geometrischen Verhältnissen der Leitung von dem Material abhängt, und zwar in ganz bestimmter Weise und oft sehr erheblichem Maasse, sodass schon ähnliche Stoffe, z. B. verschiedene Metalle, Verhältnisse bis 1 : 50, Leiter verschiedenen Charakters aber, z. B. eine Flüssigkeit und ein Metall, Verhältnisse bis zum 1000- und 1000000 fachen liefern, die Constante λ also ausserordentlich verschiedene Werthe besitzt. Diese Untersuchungen bilden den Gegenstand des besonderen Art. »Elektrische Leitungsfähigkeit« (s. w. u.). Hinsichtlich des Widerstandes ist somit das OHM'sche Gesetz bestätigt.

Die Proportionalität des Stromes mit der elektromotorischen Kraft lässt sich nachweisen, wenn man letztere in einem bestimmten Verhältniss vergrössert, ohne dabei den Widerstand zu ändern. Dabei zeigt sich zunächst, dass die elektromotorische Kraft von den geometrischen Verhältnissen des Elementes, insbesondere von der Plattengrösse und der Dicke der Flüssigkeitsschicht, unabhängig ist. Nimmt man ferner statt eines Elementes deren zwei von ganz gleicher Art, die man hintereinander (also in der Reihenfolge + Pol, — Pol, + Pol, — Pol) einschaltet, so muss man, um es mit einem unveränderten Widerstande zu thun zu haben, entweder den Widerstand der Draht- und Messleitung so gross machen, dass es demgegenüber gleichgiltig ist, ob noch der Widerstand eines oder zweier Elemente hinzukommt, oder man muss Elemente anwenden, bei deren Hintereinanderstellung der Widerstand nicht merklich wächst. Beispielsweise kann man in den oben gedachten Flüssigkeitstrog, an dessen Enden eine Kupfer- und eine Zinkplatte eintauchen, in der Mitte noch eine Doppel-

[1]) POUILLET, Compt. rend. 4, pag. 267. 1837; POGG. Ann. 42, pag. 281. Neuere Versuche u. A. von BEETZ, POGG. Ann. 125, pag. 126. 1865; F. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. 138, pag. 280 u. 370. 1869.

platte von Kupfer und Zink eintauchen, derart, dass sie die Zinkseite der Kupferplatte, die Kupferseite der Zinkplatte zuwendet; man hat alsdann zwei Elemente, deren Widerstand zusammengenommen ebenso gross ist, wie der des früheren einzigen Elementes, und findet dann in der That eine Verdoppelung der Stromstärke. In ähnlicher Weise lässt sich auch bei Addition zweier verschiedener Elemente zeigen, dass die Stromstärken sich ebenfalls addiren. Endlich findet sich, dass für verschiedene Elemente, entsprechend ihrer elektromotorischen Kraft, die Stromstärke sehr verschieden ausfällt; über dieses Moment sehe man die Zahlenangaben im vorigen Artikel (pag. 157).

Grenzen der Giltigkeit des OHM'schen Gesetzes. In neuester Zeit hat man sich vielfach bemüht, die Grenzen aufzufinden, bis zu denen die Genauigkeit des OHM'schen Gesetzes nach seinen verschiedenen Richtungen hin reicht. Hierher gehört namentlich eine von MAXWELL vorgeschlagene, von CHRYSTAL[1]) ausgeführte Arbeit, deren Gedanke der ist, die beiden in einer bestimmten Hinsicht sich unterscheidenden Anordnungen der Schliessung, die mit einander verglichen werden sollen, vielfach wiederholt und so rasch auf einander folgen zu lassen, dass alle Fehlerquellen, insbesondere die der ungleichen Erwärmung, ausgeschlossen erscheinen; erreicht wird dies durch Anwendung der noch vielfach und später genauer anzugebenden elektromagnetischen Unterbrechungsgabeln. Dabei hat sich ergeben, dass der Widerstand eines Drahtes für sehr schwache und für starke Ströme sich jedenfalls, wenn überhaupt, um weniger als ein Billiontel unterscheidet; hiermit ist aber nach dem oben (pag. 178) Gesagten das OHM'sche Gesetz mit derselben Genauigkeit bestätigt. Zugleich sind damit ältere Versuche von SCHUSTER[2]) widerlegt, wonach für grosse Widerstände die Stromstärke immer schneller abnehmen sollte.

Von besonderer Wichtigkeit ist ferner eine ganze Reihe von GAUGAIN[3]) herrührender Untersuchungen. Dieser zeigte, dass die Entladung elektrisirter Körper, wenn man sie nur durch eine Schliessung von hinreichendem Widerstande, also hinreichend langsam stattfinden lässt, genau den Gesetzen von OHM folgt, sodass man hierin ein einfaches und elegantes Mittel zur Demonstration dieser Gesetze besitzt. Um z. B. den Einfluss der Längen und der Querschnitte nachzuweisen, wandte GAUGAIN zwei Methoden an, die Methode der Abflussdauer einer bestimmten Elektricitätsmenge durch verschiedene Baumwollfäden, und die Methode der Entladungsmenge in einer bestimmten Zeit. Beide Methoden lieferten eine sehr befriedigende Bestätigung des Gesetzes, auch wurde noch insbesondere die Einflusslosigkeit der Gestalt der Fäden nachgewiesen. Indem alsdann GAUGAIN diese Ergebnisse zu Grunde legte, konnte er auch die Beziehung zur Potentialdifferenz, sowie die arithmetische Vertheilung der Potentialwerthe verificiren. Letzteren Zweck verfolgt übrigens auch eine von LATIMER CLARK[4]) angegebene Anordnung (P 40). Eine starke Batterie B ist mit dem negativen Pole direkt, mit dem positiven durch einen Draht MN von grossem Widerstande zur Erde abgeleitet; ein DANIELL'sches Element D ist mit dem negativen Pole ebenfalls abgeleitet, mit dem positiven unter Einschaltung eines Galvanometers G mit demjenigen Punkte P_1 des Drahtes verbunden, für welchen G stromlos wird; nimmt man jetzt statt eines Elementes D deren zwei, drei u. s. w., so liegen die ent-

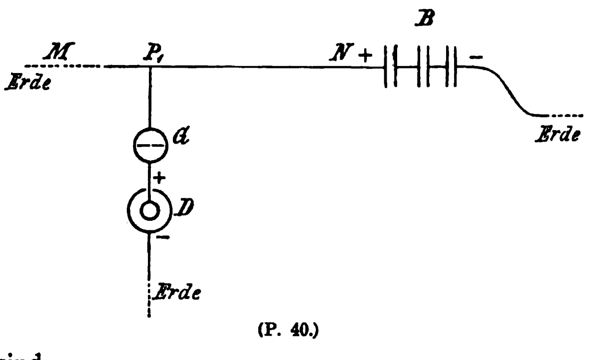
[1]) MAXWELL, Rep. Brit. Ass. 1876, pag. 36; auch Scient. Pap. 2, pag. 533. CHRYSTAL, Rep. Brit. Ass. ebenda.

[2]) SCHUSTER, Rep. Br. Ass. 1874.

[3]) GAUGAIN, Ann. chim. phys. (3) 59, pag. 5; 60, pag. 326. 1860; 63, pag. 261. 1861.

[4]) L. CLARK, Journ. de Phys. 1, pag. 367. 1872.

sprechenden Punkte P_2, P_3 u.s.w. zweimal, dreimal u.s.w. von N entfernt wie P_1; hieraus folgt, wie eine einfache Ueberlegung zeigt, die arithmetische Abnahme der Potentiale längs des Drahtes. Die Versuche von GAUGAIN und CLARK lassen sich in so einfacher Weise realisiren, dass sie auch zu Demonstrationszwecken besonders geeignet sind.



(P. 40.)

In zwei Fällen liegt der Gedanke einer Abweichung vom OHM'schen Gesetze besonders nahe, nämlich einmal, wenn es sich um Leiter zweiter Klasse handelt, und sodann, wenn der Strom zwar periodisch constant, in Wahrheit aber ein Wechselstrom von sehr raschem Tempo ist. Man hat daher beide Fragen combinirt und wiederholt den Widerstand von Flüssigkeitssäulen gegen Wechselströme untersucht. HERWIG[1]), der dies zuerst that, knüpfte an eine bezügliche theoretische Bemerkung von F. NEUMANN an und fand, dass der specifische Widerstand einer Flüssigkeit im Vergleich mit einem Drahtwiderstande kleinere Werthe annimmt: 1) wenn die elektromotorische Kraft des Induktionsstroms wächst, 2) wenn der Querschnitt der Flüssigkeit abnimmt, 3) wenn ihre Länge zunimmt; aber zugleich ergab sich, dass das, was hier in der Flüssigkeit stattfand, überhaupt nicht mehr Leitung, sondern viel eher Entladung war, sodass der Boden des OHM'schen Gesetzes verlassen, eine Abweichung von ihm also nicht constatirt ist. Eine solche meinte dann OBERBECK[2]) nachweisen zu können; er fand, dass der Widerstand von $CuSO_4$- und H_2SO_4-Lösungen bei Anwendung sehr rascher Schwingungen bis auf $\frac{1}{5}$ herunterging. Jedoch hat COHN[3]) gezeigt, dass dies das Ergebniss einer auf die OBERBECK'schen Versuche nicht anwendbaren Berechnungsweise und dass eine Neuberechnung mangels Kenntniss einer gewissen Constante ausgeschlossen ist. Er hat dann selbst Versuche ausgeführt, jedoch auch bei Anwendung von 100 bis 25000 Stromwechseln in der Sekunde keine Aenderung des Widerstandes obiger Lösungen um 1 % erhalten. Auch FITZGERALD u. TROUTON[4]) sind zu einem negativen Resultate gelangt; sie fanden mittelst Stimmgabeln das OHM'sche Gesetz in Flüssigkeiten so genau bestätigt, dass in der Gleichung

$$e = iw(1 - ci^2)$$

der Coëfficient c jedenfalls kleiner als 3×10^{-6} ist[5]). Wollte man freilich Ströme von einer Schwingungsdauer, welche der der Lichtschwingungen entspräche, anwenden, so müsste, wie im Allgemeinen einleuchtet und im Besonderen von LORENTZ[6]) gezeigt ist, in allen Leitern eine sehr erhebliche Abweichung vom

[1]) HERWIG, POGG. Ann. 159, pag. 61. 1876.

[2]) OBERBECK, WIED. Ann. 6, pag. 210. 1879.

[3]) E. COHN, WIED. Ann. 21, pag. 646. 1884.

[4]) FITZGERALD u. TROUTON, Rep. Brit. Ass. 1887 u. 1888, pag. 341.

[5]) Noch ist hier eine Untersuchung von THOMSON und NEWALL (Proc. R. Soc. 42, pag. 410. 1887) zu erwähnen, welche das OHM'sche Gesetz in schlecht leitenden Flüssigkeiten durch Beobachtung zu verschiedenen Zeiten nach der Ladung prüften, aber für Benzin, Olivenöl, Schwefelkohlenstoff keine, für Paraffinöl keine sichere Abweichung fanden, obwohl die Potentialdifferenzen wie 1 : 50 variirten.

[6]) LORENTZ, Ueb. d. Theorie d. Refl. u. Brech. d. Lichtes, In.-Diss. Arnheim 1875, Beibl. 1, pag. 92 (insbes. 103 u. 105). 1877.

OHM'schen Gesetz eintreten — eine Forderung, welche sich natürlich nur durch optische Experimente würde verifiziren lassen.

Endlich ist auf eine Reihe von Arbeiten hinzuweisen, welche sich auf für bestimmte Stoffe angeblich oder wirklich eintretende Abweichungen vom OHM'schen Gesetze beziehen. So fand HERWIG [1]) den Widerstand von Eisendrähten abhängig von Stärke, Dauer und Richtung des Stromes. Ein gleiches Ergebniss erhielt F. BRAUN [2]) für metallisch leitende Schwefelmetalle, Selen und Psilomelan (Basis mit Mangansuperoxyd und Wasser); zwar wurde dieses Ergebniss von DUFET, der nichts Aehnliches fand, bestritten und auch von H. MEYER kritisirt, andererseits aber von BRAUN aufrecht erhalten, von SIEMENS [3]) für Selen (der Strom fliesst leichter von einer kleinen zu einer grossen Fläche als umgekehrt) bestätigt und von BELLATI und LUSSANA [4]) auf andere Stoffe, z. B. Eisenkies, ausgedehnt. Wie dem auch sei, so leuchtet doch ein, dass man es hier mit besonderen Wirkungen zu thun hat, welche das OHM'sche Gesetz zwar verdecken, aber nicht ausser Kraft setzen.

Einheiten und Dimensionen. Um die OHM'sche Formel vollständig zu fixiren, ist es noch nöthig, die Maasse festzusetzen, in welchen die drei in ihm vorkommenden Grössen ausgedrückt werden sollen; denn sie gilt in der obigen Form offenbar nur dann, wenn die Maasseinheit für die dritte Grösse aus denjenigen für die beiden anderen abgeleitet wird, anderenfalls müsste man noch einen Proportionalitätsfaktor einführen. Unter Hinweis auf den später folgenden Art. »Einheiten« ist hier nur folgendes zu bemerken: Am nächsten liegt es, die Stromstärke, wie sie eingeführt wurde, als Elektricitätsmenge zu messen, die Stromstärke 1 ist dabei vorhanden, wenn in der Zeit 1 durch den Querschnitt die Elektricitätsmenge 1 hindurchgeht, d. h. diejenige Elektricitätsmenge, welche auf eine gleich grosse in der Entfernung 1 die Kraft 1 ausüben würde. Die elektromotorische Kraft 1 ist vorhanden, wenn die Differenz der Potentiale bei offenem Kreise gleich 1 ist, also den einen Pol abgeleitet gedacht, wenn der andere Pol das Potential 1 besitzt (s. Art. »Elektrostatik«). Hierdurch bestimmt sich endlich der Widerstand 1 als derjenige einer Schliessung, in welcher die elektromotorische Kraft 1 den Strom 1 erzeugt. Die Dimensionen sind hiernach:

$$i = (l^{\frac{3}{2}} m^{\frac{1}{2}} t^{-2}) \quad e = (l^{\frac{1}{2}} m^{\frac{1}{2}} t^{-1}) \quad w = (l^{-1} t). \tag{9}$$

Obgleich der Widerstand hiernach keine selbständige Bedeutung hat, kann man sich doch eine anschauliche Vorstellung von ihm als einer, wie man sieht, reciproken Geschwindigkeit machen, wenn man eine Kugel vom Radius r ins Auge fasst, welche, mit einer Elektricitätsmenge m geladen, durch einen Leiter vom Widerstande w mit der Erde in Verbindung gesetzt wird [5]). Wie man nun leicht findet, ist w der reciproke Werth der Geschwindigkeit, mit welcher sich die Kugel zusammenziehen muss, wenn das Potential auf ihr trotz des Verlustes, den sie erleidet, indem sie mittelst des gedachten Leiters mit der Erde verbunden wird, constant bleiben soll.

Die angegebenen Einheiten heissen elektrostatische, sie sind, wenn *cm*, *gr*, *s* zu Grunde gelegt werden, für die Stromstärke sehr klein (schon zum Betriebe

---

[1]) HERWIG, POGG. Ann. 153, pag. 115. 1874.

[2]) F. BRAUN, POGG. Ann. 153, pag. 556. 1874. WIED. Ann. 1, pag. 95. 1877; 4, pag 476. 1878. Daselbst auch die Literatur für DUFET und H. MEYER.

[3]) SIEMENS, Berl. Mon.-Ber. 1876, pag. 108.

[4]) BELLATI u. LUSSANA, Atti R. Ist. Ven. (6) 6. 1888.

[5]) MAXWELL, El. u. Magn. 1, pag. 418.



eines MORSE'schen Relais sind z. B. mindestens 20000000 Einheiten erforderlich), für die elektromotorische Kraft ziemlich gross (etwa 300 Daniells) und folglich für den Widerstand ungeheuer gross (z. B. gleich dem eines Quecksilberfadens von 1 *qmm* Querschnitt und einer Länge etwa gleich der Erdbahn). Die aus den elektromagnetischen abgeleiteten praktischen Einheiten verhalten sich zu den obigen folgendermaassen:

$$1 \text{ Ampère} = 3 \times 10^9 i \qquad 1 \text{ Volt} = \frac{1}{300} e \qquad 1 \text{ Ohm} = \frac{1}{9 \times 10^{11}} w.$$

Verlust an der Oberfläche[1]). Für lineare stationäre Ströme gilt als Grundgleichung die aus der Gleichung (1) durch Specialisirung hervorgehende

$$\frac{d^2 P}{ds^2} = 0, \tag{10}$$

aus welcher wiederum durch Integration die Gleichung (6) sich ergiebt. Dabei ist aber angenommen, dass die Leitung von einem vollkommenen Nichtleiter umgeben sei. Principiell ist dies nie der Fall, der Verlust z. B. an die Luft ist nur praktisch in den meisten Fällen sehr gering. Er kann aber unter Umständen, insbesondere bei hoher Spannung, so gross werden, dass er nicht mehr vernachlässigt werden darf. Alsdann ist die rechte Seite der Gleichung (10) nicht mehr null, sie ist vielmehr mit dem Potential proportional und positiv, man kann mithin schreiben:

$$\frac{d^2 P}{ds^2} = \beta^2 P, \tag{11}$$

wo β eine von dem Querschnitt und Leitungsvermögen des Leiters sowie von seiner Capacität abhängige Constante ist; nennt man mit GAUGAIN k den Ladungscoëfficienten, so ist:

$$\beta^2 = c \frac{k}{q\lambda} \tag{12}$$

Das Integral dieser Gleichung ist, wenn dessen beide Constanten durch die Potentialwerthe P_1 und P_2 an den Enden des Leiters ausgedrückt werden und l dessen Länge ist:

$$P = P_1 \frac{e^{\frac{1}{2}\beta l}}{1 - e^{\beta l}} \left[e^{\beta(s - l/2)} - e^{-\beta(s - l/2)}\right] + \frac{(P_1 + P_2) e^{\beta l}}{e^{2\beta l} - 1} \left(e^{\beta s} - e^{-\beta s}\right). \tag{13}$$

Wie man sieht, bietet das Problem völlige Analogie dar mit dem der Wärmeverbreitung in einem ausstrahlenden Stabe.

Sind die Potentiale an den beiden Enden entgegengesetzt gleich, so fällt das zweite Glied weg; ist das Potential an einem Ende null, so wird:

$$P = P_1 \frac{e^{\beta(l-s)} - e^{-\beta(l-s)}}{e^{\beta l} - e^{-\beta l}}.$$

Insbesondere wird das Potential P_0 in der Mitte des Drahtes

$$P_0 = \frac{P_1}{e^{\beta l/2} + e^{-\beta l/2}}, \quad \text{also umgekehrt} \quad e^{\beta l/2} = \frac{P_1}{2 P_0} + \sqrt{\frac{P_1^2}{4 P_0^2} - 1}.$$

GAUGAIN[2]) hat diese Formel mit zwei Seidenschnüren von 4 und 8 Meter Länge geprüft, es dauerte mehr als eine halbe Stunde, bis P_0 den Endwerth erreicht hatte, alsdann war bei $P_1 = 52$ bei der einen Schnur $P_0 = 18{\cdot}7$, bei der anderen $P_0 = 9$, also, da es nach OHM beide Mal 26 hätte sein müssen, der Verlust durch Luft sehr beträchtlich. Die Beobachtung an der ersten Schnur ergiebt für sie

---

[1]) Ausführlicheres hierüber sehe man in MASCART, Handb. d. stat. Elektricität; deutsche Ausgabe, Wien 1886, Bd. 2, pag. 529 u. 556.

[2]) GAUGAIN, Compt. rend. 51, pag. 932. 1860. — Ann. chim. phys. (3) 63, pag. 201. 1861.

als Längeneinheit $e^{\beta/2} = 2{\cdot}355$, hieraus berechnet sich für die zweite Schnur $P_0 = 9{\cdot}08$, die Uebereinstimmung ist also sehr befriedigend. Noch ist zu bemerken, dass die Flächen gleichen Potentials hier nicht mehr die ebenen Querschnitte in ihrer ganzen Ausdehnung sind, sie biegen vielmehr an den Rändern ein und münden schliesslich in die Oberfläche des Leiters. Ferner ist die Stromstärke hier eine mit s veränderliche Grösse, und folglich kann man auch den Widerstand, selbst pro Längeneinheit gedacht, als veränderlich betrachten; die entsprechenden Formeln sind für ein abgeleitetes Ende, wenn w_0 der Widerstand der Längeneinheit ohne Ausstrahlung, w der Widerstand bis zum Punkte s mit Ausstrahlung, i die betreffende Stromstärke ist:

$$i = \frac{\beta P_1}{w_0} \frac{e^{\beta(l-s)} + e^{-\beta(l-s)}}{e^{\beta l} - e^{-\beta l}} \qquad w = \frac{w_0}{\beta} \frac{e^{\beta l} - e^{-\beta l}}{e^{\beta(l-s)} + e^{-\beta(l-s)}}.$$

Endlich ergiebt sich als einfachster Spezialfall der eines unendlich langen, einerseits abgeleiteten Drahtes:

$$P = P_1 e^{-\beta s} \qquad i = \frac{\beta P_1}{w_0} e^{-\beta s} \qquad w = \frac{w_0}{\beta} e^{\beta s};$$

Spannung und Stromstärke nehmen also in geometrischer Progression ab, der Widerstand ebenso zu. Alle diese Entwickelungen sind von besonderer Wichtigkeit für Leitungen zu telegraphischen Kraftübertragungs- und anderen praktischen Zwecken; das Ausführliche sehe man daher in den technischen Hülfsbüchern.

Ansteigen des Stromes. Fortpflanzungsgeschwindigkeit[1]). Der stationäre Zustand tritt nicht sofort ein, die Zeit, welche dies erfordert, ist zwar meist sehr klein, unter Umständen aber relativ beträchtlich, und es ist daher von Wichtigkeit, die Verhältnisse während des Ansteigens des Stromes festzustellen; auch hier findet eine fast vollständige Analogie mit dem entsprechenden Problem der Fourier'schen Wärmetheorie statt. Da das Potential jetzt mit der Zeit veränderlich ist, so kommt in der Gleichung (11) noch ein Glied mit dP/dt hinzu, und es wird, wenn

$$a^2 = \frac{k}{\lambda q} \tag{14}$$

(vergl. Gleichung 12) gesetzt wird, die Problemgleichung:

$$\frac{\partial^2 P}{\partial s^2} - \alpha^2 \frac{\partial P}{\partial t} - \beta^2 P = 0. \tag{15}$$

P ist also eine Function von s und t, geht aber mit der Zeit in eine Function von s allein über. Die betr. Zeit nennt man die Ladungszeit, den während ihrer herrschenden elektrodynamischen Zustand den Ladungsstrom. Die Lösung findet man durch Zerlegung von P in eine Function von s und eine solche von t; das Resultat ist, wenn der Anfang des Drahtes stets das Potential P_0 hat, das Ende abgeleitet ist:

$$P = P_0 \frac{e^{\beta(l-s)} - e^{-\beta(l-s)}}{e^{\beta l} - e^{-\beta l}} - 2\pi P_0 e^{-ct} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{n}{n^2\pi^2 + \beta^2 l^2} e^{-(n^2\pi^2/\alpha^2 l^2)t} \sin \frac{n}{\pi l} s.$$

Kann die Ausstrahlung vernachlässigt werden, so wird einfacher

$$P = P_0 \frac{l-s}{l} - 2P_0 \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n\pi} e^{-(n^2\pi^2/\alpha^2 l^2)t} \sin \frac{n}{\pi l} s.$$

---

[1]) Ausführliches hierüber sehe man bei Mascart und Joubert, Lehrb. d. El. u. d. Magn.; deutsche Ausgabe Berlin 1886, Bd. 1, pag. 203.



Diese Gleichung, die freilich nur für grosse Widerstände der Leitung giltig ist, zeigt, dass die Zeit, welche nöthig ist, damit das Potential in einem bestimmten Punkte einem bestimmten Bruchtheil seines Werthes an der Eintrittsstelle gleich werde, d. h. die »Fortpflanzungsdauer« proportional ist der Capacität, dem Widerstande der Längeneinheit und dem Quadrate der Länge. Während also Schall und Licht eine bestimmte Fortpflanzungsgeschwindigkeit haben, ist dies unter den obigen Umständen beim elektrischen Strome (und ebenso beim Wärmestrom) nicht der Fall, vielmehr würde man hier, eine bestimmte Fortpflanzungsgeschwindigkeit voraussetzend, einen desto kleineren Werth für sie finden, je länger man die zu ihrer Ermittelung dienende Leitungsbahn wählte. Dieses interessante Resultat fand u. A. HAGENBACH[1]) durchaus bestätigt bei Messungen, die er z. B. auf der 194 *km* langen Linie Basel-Luzern-Basel, sowie auf Theilstrecken derselben anstellte, indem er diese Leitungen abwechselnd hinter oder zwischen zwei in geeigneter Weise verbundene Stimmgabeln einschaltete. Für unterirdische und unterseeische Kabel gelangten FRÖLICH[2]) und VARLEY[3]) sowie zahlreiche andere Beobachter[4]) zu demselben Ergebniss.

Aus dem Gesagten folgt, dass die aus der Gleichung (15) bei Vernachlässigung der Ausstrahlung hervorgehende Gleichung in ihrer Anwendung auf lange Leitungen thatsächlich nur eine einzige unabhängige Variable enthält; führt man diese, z, mittelst der Gleichung

$$z^2 = \frac{\alpha^2 s^2}{4t}$$

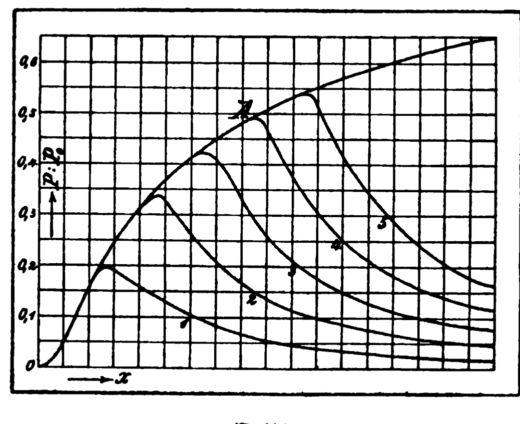
ein, so erhält man

$$\frac{d^2P}{dz^2} + 2z\frac{dP}{dz} = 0;$$

das Integral ist, wenn man für $z = 0$ (d. h. $s = 0$ oder $t = \infty$) $P = P_0$, für $z = \infty$ d. h. $s = \infty$ oder $t = 0$) $P = 0$ setzt:

$$\frac{P}{P_0} = 1 - \frac{\int_0^z e^{-z^2} dz}{\int_0^\infty e^{-z^2} dz} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-z^2} dz.$$

Das Potential wird also durch ein KRAMP'sches Integral dargestellt und lässt sich somit aus den für dieses zusammengestellten Tabellen berechnen. Graphisch ist das Verhältniss P/P_0 als Function von $x = z^2 t = \frac{1}{4}\alpha^2 s^2$ in Fig. 41 durch die Curve A veranschaulicht. Die Curven 1—5 beziehen sich auf den Fall, dass das Potential in der Eintrittsstelle nicht dauernd erhalten wird, sondern nur während



(F. 41.)

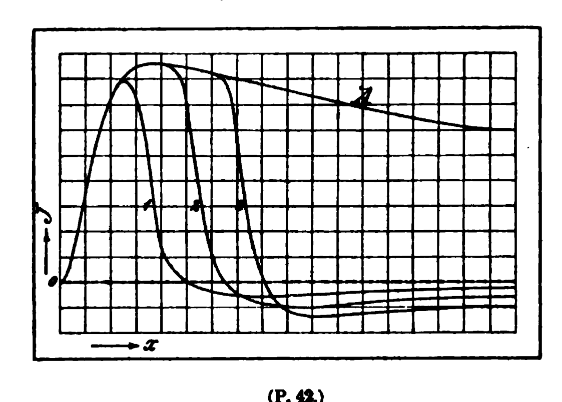
[1]) HAGENBACH, Arch. de Gen. (3) 12. pag. 476. 1884. — WIED. Ann. 29, pag. 377. 1886

[2]) FRÖLICH, Astr. Nachr. 94, pag. 134. 1879.

[3]) VARLEY, Phil. Mag. (4) 25, pag. 548. 1863.

[4]) Es sei hier noch auf die eingehenden Untersuchungen von GUILLEMIN, Compt. rend. 50, pag. 181, 473, 913. 1860 u. Ann. chim. phys. (3) 60, pag. 385) hingewiesen.

ganz kurzer Zeiten (entsprechend den Werthen x, $2x$ u. s. w.) wirksam ist; wie schon ihr Anblick ergiebt, kann man derartige Momentanströme als elektrische Wellen bezeichnen, welche den Draht in einer freilich ziemlich complicirten Weise durchlaufen. Man erhält die Potentialwerthe, indem man sich für $t = 0$ das Potential P_0, bald darauf aber das Potential $-P_0$ hergestellt denkt und beide Fälle addirt, entsprechend construirt man auch die Curven. Der Fig. 41 kann man eine andere (Fig. 42) zur Seite stellen, welche die Stromstärke im Punkte s zur Zeit t für dauernde Ströme (w Widerstand der Längeneinheit)



(F. 42.)

$$i = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{P_0}{w} e^{-z^2} \frac{\alpha}{2\sqrt{t}} = \frac{P_0 \alpha}{w\sqrt{\pi t}} \sqrt{\frac{\alpha}{t}}\, e^{-\alpha/t}$$

(Curve A) und für elektrische Wellen (Curven 1—3) wiedergiebt. Die Stromstärke erreicht in jedem Punkte, wie man sieht, sowohl bei den dauernden, als bei den momentanen Strömen ein Maximum, und zwar nach einer Zeit

$$T = \frac{kw}{2} s^2 \qquad \text{resp.} \qquad T_1 = \frac{kw}{6} s^2 = \frac{T}{3};$$

bei den letzteren sinkt sie dann rasch und zwar bis unter 0 herab u. s. w.; die Zeit T_1 kann als Fortpflanzungsdauer einer elektrischen Welle aufgefasst werden. Man kann nun noch Momentanströme von gleichem oder entgegengesetztem Vorzeichen in verschiedener Weise auf einander folgen lassen und die betr. Wellenform berechnen — Aufgaben, welche wiederum für die Telegraphie von hervorragender Bedeutung sind. Auch auf die Verallgemeinerung der Betrachtungen für Drähte von geringerer Länge u. s. w. kann hier nicht eingegangen werden.

Die Lösung des in Rede stehenden Problems hat zuerst Sir W. Thomson[1]) gegeben; bald darauf entwickelte Kirchhoff[2]) die allgemeine Theorie der Bewegung der Elektricität in Drähten in etwas anderer Weise, indem er die Inductionswirkung in Folge der Aenderung der Stromstärke mit in Rücksicht zog und die beiden Grenzfälle kleinen und grossen Widerstandes der Leitungsbahn näher ausführte. Dabei ergab sich in ersterer Hinsicht, dass die von Thomson gemachte Annahme, die Induction übe keinen merklichen Einfluss, schon bei längeren Luftleitungen, um so mehr aber bei Kabelleitungen gerechtfertigt ist; in zweiter Hinsicht trat der Gegensatz deutlich hervor, wonach die Fortpflanzung des elektrischen Stromes auf zweierlei ganz verschiedenartige Weise erfolgen kann: in Drähten von sehr kleinem Widerstande erfolgt sie wie beim Schall und Licht mit einer bestimmten Geschwindigkeit (nicht zu verwechseln mit der, vermuthlich sehr kleinen Geschwindigkeit, mit der sich das hypothetische elektrische Fluidum fortbewegt), und zwar ist es die Geschwindigkeit des Lichts

[1]) W. Thomson, Phil. Mag. (4) 11, pag. 146. 1856.

[2]) Kirchhoff, Pogg. Ann. 100, pag. 193 u. 351; 102, pag. 529. 1857. — Ges. Abh. pag. 131 u. 154. Vergl. auch die neuere Abhandlung über die Bewegung in Kabeln. Berl. Monats-Ber. 1877, pag. 598; Ges. Abh. 182.

im leeren Raume; in Drähten von sehr grossem Widerstande erfolgt sie wie bei der Wärmeleitung nach dem oben gefundenen quadratischen Gesetz, und ist überdies mit der Capacität des Leiters (s. o.) umgekehrt proportional, z. B. für Kabel etwa 12 Mal so klein wie für freie Drähte (HAGENBACH, WIED. Ann. 29, pag. 401). Dass in jenem Falle die Geschwindigkeit der Elektricität wirklich identisch sei mit der des Lichts, was die KIRCHHOFF'sche Theorie freilich nur für unendlich kleine Widerstände verlangt, hat sich experimentell noch nicht mit Sicherheit bestätigen lassen, da die Versuchsmethoden begreiflicher Weise unter eine gewisse Länge herabzugehen nicht gestatten. Während WHEATSTONE, freilich mit nicht unangreifbarer Versuchsanordnung, 460000 *km* in der Sekunde fand, erhielt FIZEAU für Kupfer 178000, für Eisen 102000, SIEMENS und FRÖLICH[1]) für eine 23 *km* lange Linie 230000, für eine nur 3·7 *km* lange Linie 242000 *km*, so dass man hier schon deutlich die Annäherung an die theoretische Zahl 300000 wahrnimmt. Aus den Versuchen von HERTZ[2]) würde eine Geschwindigkeit von 200000 *km*, aus denen von J. J. THOMSON[3]) eine solche nahezu gleich der Lichtgeschwindigkeit folgen. In Drähten von mittlerer Länge müssen sich die beiden Gesetze, das lineare und das quadratische, combiniren, die betr. Zeitdauer setzt sich alsdann aus der eigentlichen Fortpflanzungszeit und der Ladungszeit zusammen, und je länger der Draht ist, desto stärker kommt die zweite gegenüber der ersten in Betracht.

Den Beschluss mache die folgende, zum Theil HAGENBACH entnommene Tabelle der Werthe der Fortpflanzungszeit t für verschiedene Längen l der freien resp. Kabelleitungen, nebst den Werthen von l/t resp. l^2/t. Dass die letzteren zum Theil sehr verschieden sind, sowohl für freie Drähte als für Kabel unter sich, liegt jedenfalls zum grössten Theil an den verschiedenen Capacitäten und Widerständen pro Längeneinheit (Material und Querschnitt).

1) Freie Drähte.

Beobachter	l	t	l/t	l^2/t (: 100000)
WHEATSTONE	0·8	0·00000174	460000	—
FIZEAU u. GOUNELLE	314	0·003085	—	319
WALKER	885	0·02943	—	266
MITCHELL	977	0·02128	—	449
GOULD u. WALKER	1681	0·07255	—	392
GUILLEMIN	1004	0·028	—	360
PLANTAMOUR u. HIRSCH	132·6	0·00895	—	—
	23·37	0·0001014	230000	—
SIEMENS u. FRÖLICH	3·7	0·0000153	242000	—
LOEWY u. STEPHAN	863	0·024	—	310
ALBRECHT	1230	0·059	—	256
HAGENBACH	284·8	0·00176	—	461
HERTZ	—	—	200000	—
J. J. THOMSON	—	—	300000	—

[1]) SIEMENS, Berl. Mon.-Ber. 1875, pag. 774. — POGG. Ann. 157, pag. 309. — Daselbst auch die weitere Literatur.

[2]) HERTZ, WIED. Ann. 34, pag. 559. 1888.

[3]) J. J. THOMSON, Proc. R. Soc. 46, pag. 1. 1889.

2) Kabel.

Beobachter	l	t	l/t	l^2/t (: 100000)
Airy	434·5	0·109	—	18
Faraday	2413·5	2	—	29
Whitehouse	801·3	0·79	—	8
Varley	434·4	0·0525	—	36
Albrecht	305	0·053	—	18
Frölich	796	0·300	—	21
Löwy u. Stephan	926	0·233	—	37

Andere Theorien des elektrischen Stromes. Kürzlich hat Hankel[1]) eine Theorie der galvanischen Schliessung aufgestellt, welche von wesentlich abweichenden Auffassungen ausgeht. Hankel setzt die Stromstärke nicht gleich dem Quotienten aus elektromotorischer Kraft und Widerstand, sondern gleich ihrer Differenz — eine Vorstellung, die bekanntlich auch in der Elektrotechnik gang und gäbe ist. Der Widerstand ist dann aber erfahrungsgemäss für eine bestimmte Schliessung keine constante, sondern eine mit der Stromstärke proportionale Grösse; constant und für die Schliessung an sich charakteristisch wird folglich der Widerstand für die Stromstärke 1, und diese Grösse wird die Absorptionszahl u des Leiters genannt. Man hat dann:

$$i = e - w = e - iu = \frac{e}{1+u}.$$

Ist z. B. in einer Schliessung aus einem grossen Daniell'schen Elemente und einer Quecksilbersäule von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt die Absorptionszahl 7, so heisst das: Von einer elektromotorischen Kraft $e = 8$ werden durch die gedachte Schliessung 7 Thle. absorbirt und nur 1 Thl. bleibt als Strom übrig. Auf die elektromotorische Kraft als Einheit Bezug nehmend, kann man auch den Absorptionscoëfficienten $u/(u+1)$ einführen, der in dem obigen Beispiele 0·875 sein würde. Auf dieser Basis lassen sich nun leicht die Sätze für lineare Ströme ableiten, sie lauten hier natürlich meist ganz anders als in der Ohm'schen Theorie. Beispielsweise muss man, um in einem Kreise von der Absorptionszahl u die Stromstärke auf die Hälfte zu reduciren, nicht einen Draht von der Absorptionszahl u, sondern einen solchen von der Absorptionszahl $1 + u$ hinzufügen u. s. w. Es erscheint das zunächst recht künstlich, bei näherer Betrachtung sieht man aber doch, dass die Theorie zu nicht uninteressanten Schlüssen zu führen geeignet ist. Mit Hilfe seines Elektrometers hat Hankel die Grösse u auch experimentell in ihrer Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen gemessen.

In einer gewissen Hinsicht steht übrigens diese Theorie in einem, wenn auch nur losen Zusammenhange mit einer allgemeinen Theorie der stationären Strömung (nicht bloss der elektrischen), welche v. Bezold[2]) vor einiger Zeit bekannt gegeben hat. Hier wird die Beschleunigung der fliessenden Substanz, als Differentialquotient der Geschwindigkeit nach der Zeit, also dv/dt, als Differenz der in der Leiterrichtung s wirkenden Potentialkraft dV/ds und der Verzögerung w dargestellt, in Formel

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{dV}{ds} - w;$$

für stationäre Ströme, für welche v constant ist (was nicht erforderlich ist, bei elektrischen Strömen aber anzunehmen ist), wird die linke Seite null, und die

[1]) Hankel, Wied. Ann. 39, pag. 369. 1890.
[2]) v. Bezold, Wied. Ann. 3, pag. 12. 1878.

rechte lässt sich in eine Form bringen, in welcher sie eine Verallgemeinerung des OHM'schen Gesetzes darstellt.

Stromverzweigung. Stellt man sich ein beliebig verzweigtes System linearer Leiter vor, das nirgends ungeschlossen ist und in welchem elektromotorische Kräfte beliebig vertheilt sind, so wird sich in jedem Theile im allgemeinen eine andere Stromstärke herausbilden, und diese Stromstärken werden von den elektromotorischen Kräften und von den Widerständen der einzelnen Zweige in sehr verwickelter Weise abhängen. Man kann jedoch eine jede bezügliche Aufgabe ohne Schwierigkeit lösen, indem man zwei Gleichungen zu Grunde legt, welche aus dem Begriffe der stationären Strömung und aus dem OHM'schen Gesetze ohne weiteres folgen, auf deren Wichtigkeit zuerst hingewiesen zu haben jedoch das Verdienst KIRCHHOFF's [1]) ist. Der eine der beiden Sätze gilt für jeden Kreuzungspunkt, der andere für jeden einfachen Kreis, der in dem Netzwerk vorkommt. Rechnet man alle e und i in dem einen Sinne positiv, in dem anderen negativ, so lauten die beiden Sätze in Formeln:

$$\sum i = 0$$
$$\sum iw = \sum e,$$

in Worten: 1) Jedem Kreuzungspunkte strömt ebenso viel Elektricität zu als von ihm weg, 2) in jeder einfachen Schliessung ist die Summe aller Produkte aus Widerstand und Stromstärke in den einzelnen Zweigen gleich der Summe aller elektromotorischen Kräfte in der Schliessung [2]). KIRCHHOFF hat bewiesen, dass man durch Auflösung dieser für alle Kreuzungen und Schliessungen gebildeten Gleichungen nach den sämmtlichen i die Ermittelung aller Stromstärken nach folgendem allgemeinen Schema ausführen kann: Die Zahl der Drähte sei n, die Zahl der Kreuzungen m, und es sei $\mu = n - m + 1$; dann ist a) der gemeinschaftliche Nenner aller i die Summe derjenigen Combinationen aller w zu je μ Elementen, welche die Eigenschaft haben, dass nach Fortnahme der betreffenden μ Drähte keine einzige geschlossene Figur übrig bleibt; b) der Zähler von i_x die Summe derjenigen Combinationen aller w zu je $\mu - 1$ Elementen, welche die Eigenschaft haben, dass nach Fortnahme der betreffenden $\mu - 1$ Drähte nur eine einzige, und zwar eine den Draht x enthaltende geschlossene Figur übrig bleibt, wobei aber vor der Summenbildung jede Combination zu multipliciren ist mit der Summe der in der betreffenden Schliessung befindlichen elektromotorischen Kräfte. Dasselbe allgemeine Problem hat MAXWELL [3]) in etwas anderer Weise behandelt, indem er die Potentialdifferenz zwischen zwei beliebigen Kreuzungspunkten durch eine Gleichung darstellte, womit ebenfalls die Lösung aller die Stromvertheilung betreffenden Fragen gegeben ist.

Einige der wichtigsten aus den obigen Grundlagen fliessenden Sätze sind folgende [4]): 1) In hintereinander gereihten Leitern ist die Stromstärke die gleiche, der Widerstand die Summe der einzelnen Widerstände. — 2) In einem System neben einander gereihter Leiter ist der reciproke Werth des Widerstandes des Systems gleich der Summe der reciproken Widerstände der einzelnen Leiter und

---

[1]) KIRCHHOFF, POGG. Ann. 72, pag. 497. 1847. Ges. Abh. pag. 22.

[2]) Für die KIRCHHOFF'schen Sätze sind zahlreiche Beweise mitgetheilt worden, die jedoch mehr oder weniger nur von didaktischem Werthe sind, sodass die Angabe der Literatur hier unterbleiben kann.

[3]) MAXWELL, El. u. Magn. 1, pag. 419.

[4]) Sie rühren theils schon von OHM, theils von KIRCHHOFF (a. a. O.), BOSSCHA (POGG. Ann. 104, pag. 460. 1858.) u. A. her.

die Stromstärke in irgend einem Leiter ist derselbe Bruchtheil der gesammten Stromstärke wie der Gesammtwiderstand von dem Widerstande des betreffenden Zweiges, in Formel:

$$\frac{1}{W} = \sum \frac{1}{w} \qquad i_k = I \frac{W}{w_k};$$

unter die einzelnen Drähte vertheilt sich hiernach die Stromstärke im umgekehrten Verhältniss ihrer Widerstände. — 3) Wählt man aus einem beliebigen Systeme zwei Drähte 1 und 2 aus, so ist die Stärke des Stromes, welcher in 1 durch eine elektromotorische Kraft in 2 erzeugt wird, gerade so gross, wie die Stromstärke in 2 durch die Wirkung einer ebenso grossen elektromotorischen Kraft in 1. Es kann der Fall eintreten, dass eine Kraft in 1 überhaupt keinen Strom in 2 hervorruft, dann wird sie, in 2 wirkend, auch in 1 keinen Strom erzeugen. Zwei solche Zweige kann man als conjugirte Leiter bezeichnen; sie spielen vielfach eine nicht unwichtige Rolle, z. B. kann man jeden von ihnen fortnehmen, ohne die Stromstärke des anderen zu ändern. — 4) Ist ein Zweig eines beliebigen Systems stromlos, so kann man ihn sammt der etwa in ihm befindlichen elektromotorischen Kraft fortnehmen, ohne die übrigen Verhältnisse zu ändern; ist eine Kraft in ihm nicht vorhanden, so kann man auch seine Endpunkte direkt mit einander verbinden. — 5) Ist ein Leiter, der ein Element e enthält und mit diesem zusammen den Widerstand w_0 hat, durch zwei Drähte neben einander, deren Widerstände w_1 und w_2 sind, geschlossen, so gelten die Formeln

$$i_0 = \frac{(w_1 + w_2)e}{w_0 w_1 + w_0 w_2 + w_1 w_2}$$

$$i_1 = \frac{w_2 e}{w_0 w_1 + w_0 w_2 + w_1 w_2} \qquad i_2 = \frac{w_1 e}{w_0 w_1 + w_0 w_2 + w_1 w_2};$$

führt man den Widerstand W des Systems der beiden Paralleldrähte ein, so nehmen die Formeln die Gestalt

$$i_0 = \frac{e}{W + w_0} \qquad i_1 = \frac{W}{w_1} \frac{e}{W + w_0} \qquad i_2 = \frac{W}{w_2} \frac{e}{W + w_0}$$

an, und diese Formeln gelten dann auch für drei oder mehr parallel geschaltete Drähte, wenn nur für W jedesmal der entsprechende Werth gesetzt wird, z. B. für zwei oder drei Drähte

$$W = \frac{w_1 w_2}{w_1 + w_2} \quad \text{resp.} \quad W = \frac{w_1 w_2 w_3}{w_1 w_2 + w_1 w_3 + w_2 w_3}.$$

Derartige Nebenschlüsse spielen in der Technik, aber auch bei wissenschaftlichen Arbeiten, oft eine wichtige Rolle, wo es sich um Abschwächung von Elementen oder Messapparaten, gleichzeitige Messung verschiedener Grössen, Sicherheitsschlüsse u. s. w. handelt.

6) Ist umgekehrt ein, kein Element enthaltender Draht vom Widerstande w_0 durch zwei parallele Zweige von den Widerständen w_1 und w_2 geschlossen, deren jeder eine elektromotorische Kraft e_1 bezw. e_2 enthält, so gelten die folgenden Formeln und zwar mit den oberen oder unteren Zeichen, je nachdem die Elemente in dem durch 1 und 2 gebildeten Kreise in gleicher oder entgegengesetzter Richtung wirken:

$$i_0 = \frac{e_1 w_2 \mp e_2 w_1}{w_0 w_1 + w_0 w_2 + w_1 w_2}$$

$$i_1 = \frac{e_1(w_0 + w_2) \pm e_2 w_0}{w_0 w_1 + w_0 w_2 + w_1 w_2} \qquad i_2 = \frac{e_2(w_0 + w_1) \pm e_1 w_0}{w_0 w_1 + w_0 w_2 + w_1 w_2};$$

im ersten Falle kann der Zweig null stromlos werden, er wird es, wenn sich $e_1 : e_2 = w_1 : w_2$ verhält, im zweiten werden die Zweige 1 oder 2 stromlos, wenn die beiden e sich verhalten wie $w_0 : w_0 + w_2$ bezw. $w_0 + w_1 : w_0$.

Anordnung der Elemente. Wie Drähte, so kann man auch Elemente entweder nebeneinander (**Parallelschaltung**) oder hintereinander (**Serienschaltung**) anordnen. Diese Frage ist für die Intensität und Oekonomie der zu erzeugenden Ströme von besonderer Wichtigkeit. Schaltet man n Elemente von der Kraft e und dem Widerstand w hintereinander in eine Schliessung, die ausser dem noch den Widerstand w_0 hat, so ist

$$i = \frac{ne}{nw + w_0},$$

mit der Zahl der Elemente wächst also zwar die Stromstärke, aber allmählich immer langsamer, um sich schliesslich dem endlichen Grenzwerth $\frac{e}{w}$ zu nähern. Durch Serienschaltung noch so vieler Elemente ist es also nicht möglich, eine beliebige Stromstärke zu erzielen. Schaltet man andererseits n Elemente e parallel ein, so ist ihre gesammte elektromotorische Kraft nur e, da man gewissermaassen nach wie vor nur ein Element, wenn auch mit n-facher Oberfläche hat, von der Oberfläche aber die elektromotorische Kraft nicht abhängt; der Widerstand des Systems ist dagegen nur noch $\frac{w}{n}$, also

$$i = \frac{e}{\frac{w}{n} + w_0} = \frac{ne}{w + nw_0},$$

und auch hier hat i einen endlichen Grenzwerth e/w_0. Auch durch Parallelschaltung beliebig vieler Elemente kann man somit nicht jede beliebige Stromstärke erzielen. Bei den thatsächlichen Werthverhältnissen von e und w selbst für die günstigst construirten Elemente und in Anbetracht der für w_0 vorhandenen unteren Grenze kann man es, wie man leicht findet, bei Serienschaltung höchstens bis 50, bei Parallelschaltung höchstens bis 30 Ampère bringen. Hiernach könnte man zu schliessen geneigt sein, dass es überhaupt principiell unmöglich sei, die Stromstärke beliebig zu steigern; das ist aber, wie AUERBACH[1]) gezeigt hat, ein Fehlschluss. Bildet man nämlich aus den n Elementen n/k Gruppen zu je k Elementen derart, dass in jeder Gruppe die Elemente parallel, die Gruppen aber hinter einander geschaltet sind und sucht man denjenigen Werth K von k, für welchen i ein Maximum wird, so findet man:

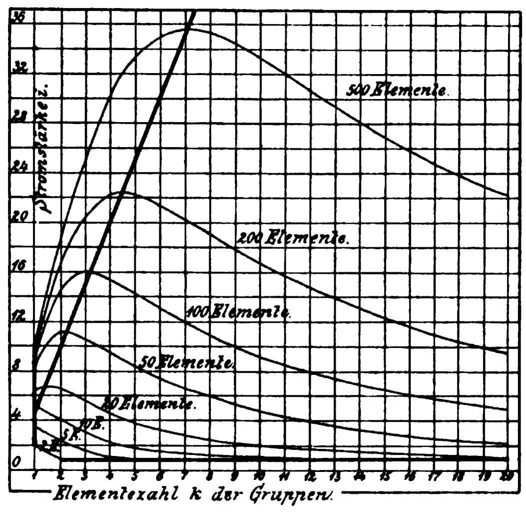
$$K = \sqrt{\frac{nw}{w_0}} \qquad I = \frac{e}{2}\sqrt{\frac{n}{ww_0}}.$$

Wie man sieht, lässt sich durch Vergrösserung von n auch I unbegrenzt steigern. Zugleich zeigt sich, dass bei dieser Anordnung der Widerstand des Systems aller Elemente ebenso gross ist, wie der äussere Widerstand w_0 — ein schon von POGGENDORFF[2]) gefundener Satz. Eingehender wurden diese Verhältnisse namentlich von WASSMUTH[3]) und AUERBACH[4]) untersucht. Hier seien nur die beiden speciellen Grenzfälle angegeben, wonach man, wenn w_0 gross gegen w ist (und zwar schon wenn es grösser als $\frac{n}{2}w$ ist), alle Elemente hinter einander, dagegen, wenn w_0 sehr klein gegen w ist, alle Elemente neben einander

---

[1]) AUERBACH, Elektr. Zeitschr. 8, pag. 66. 1887.
[2]) POGGENDORFF, POGG. Ann. 55, pag. 47. 1842.
[3]) WASSMUTH, Rep. d. Phys. 1879, pag. 536.
[4]) AUERBACH, a. a. O. — Vergl. auch ZETLIN, J. russ. Ges. (2) 20, pag. 29. 1888 und GRAWINKEL, Lum. él. 33, pag. 136. 1889.

schalten muss. Ein anschauliches Bild der allgemeinen Verhältnisse giebt Fig. 43, für welche $e = 1$, $w = 0·1$ und $w_0 = 1$ angenommen ist; die schwachen Curven zeigen, für verschiedene n, i als Function von k, die drei starken Curven zeigen die Steigerung von i mit n für Parallel-, Serien- und Maximalschaltung; für erstere ist sie am kleinsten, für die letzte bei weitem am grössten. Ergänzt wurden diese Betrachtungen durch WEINHOLD[1]), indem er zeigte, dass die obige Maximalschaltung zwar die grösste Stromstärke, aber nur das Güteverhältniss 0·5 liefert, und indem er diejenige Schaltung berechnete, bei welcher die Elemente am besten ausgenutzt werden. Diese Frage hat bald darauf HANDL[2]) wieder aufgenommen und eingehend entwickelt.

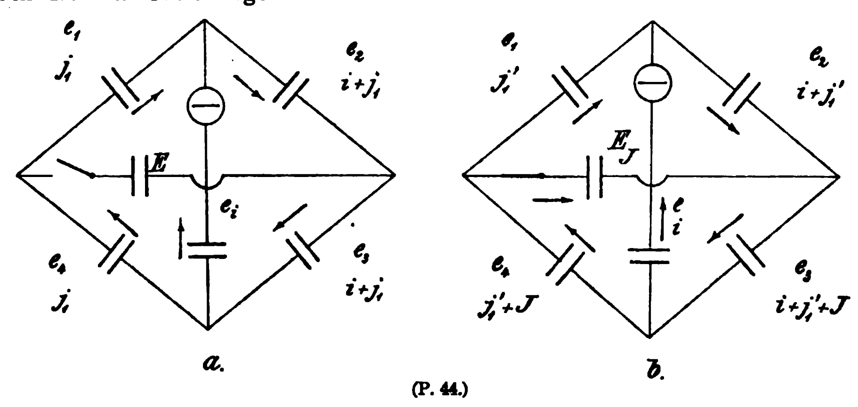


(P. 43.)

Elektrische Brücke. Verbindet man irgend zwei Punkte zweier parallel geschalteter Leiter durch eine neue Leitung mit einander, so heisst letztere die Brücke im speciellen Sinne des Wortes. Im allgemeinen Sinne versteht man dann unter einer elektrischen Brücke auch das ganze betreffende System, d. h. jedes System, welches sich aus den sechs Verbindungslinien von vier Punkten oder, wie man auch sagen kann, aus einem Viereck und seinen beiden Diagonalen zusammensetzt. Der einfachste Fall ist die WHEATSTONE'sche Brücke, bei welcher eine elektromotorische Kraft nur in einer Diagonale sich befindet; es lässt sich dann leicht zeigen, welche Werthe die Stromstärken in den sechs Zweigen annehmen, und dass insbesondere die Stromstärke in der anderen Diagonale (d. h., wenn das Element zwischen den Punkten a und b liegt, in der Verbindungslinie der Punkte c und d) null wird, wenn sich die Widerstände zweier benachbarter Viereckseiten ebenso verhalten, wie die Widerstände der beiden anderen, von demselben Punkte aus geordneten Viereckseiten. Andere derartige Brücken sind diejenigen von THOMSON, MANCE, H. WEBER[3]) u. s. w.; sie sind von Wichtigkeit für die Ermittelung von Widerständen und werden in dem Artikel über elektrische Leitungsfähigkeit behandelt werden. Hier sei gleich die allgemeinste, von FRÖLICH[4]) angegebene Brücke hervorgehoben, bei welcher sich in jedem der sechs Zweige eine elektromotorische Kraft befindet (Fig. 44 a und b). Die Kräfte in den vier Seiten seien e_1 e_2 e_3 e_4, die Kraft in der einen Diagonale, welche bei a geöffnet, bei b geschlossen gedacht ist, sei E, die Kraft in der anderen Diagonale, welche die Brücke vorstelle und demgemäss ein Galvanometer enthalte, sei e; die Widerstände seien w_1 w_2 w_3 w_4 W w, die Stromstärken im Falle $a: j_1$, $i + j_1$, $i + j_1$, j_1, 0, i, dagegen im Falle $b: j_1'$, $i + j_1'$, $i + j_1' + I$, $j_1' + I$, I, i; die Widerstände sollen also so gewählt sein, dass das

[1]) WEINHOLD, Elektr. Zeitschr. 8, pag. 124. 1887.
[2]) HANDL, Zeitschr. f. Elektr. 5, pag. 346. 1887.
[3]) H. WEBER, WIED. Ann. 30, pag. 638. 1887.
[4]) FRÖLICH, WIED. Ann. 30, pag. 156. 1887.

Oeffnen oder Schliessen der einen Diagonale die Stromstärke in der andern nicht ändert (die Nothwendigkeit der übrigen hierin ausgesprochenen Beziehungen sieht man dann leicht ein, die Richtungen sind durch die Pfeile bestimmt). Es gelten dann die vier Gleichungen:



(P. 44.)

$$e_1 - e + e_4 = j_1 w_1 - iw + j_1 w_4 = j_1' w_1 - iw + (j_1' + I) w_4$$
$$e_2 + e_3 + e = (i + j_1) w_2 + (i + j_1) w_3 + iw = (i + j_1') w_2 + (i + j_1' + I) w_3 + iw;$$

hieraus folgt zunächst

$$(j_1 - j_1')(w_1 + w_4) = I w_4$$
$$(j_1 - j_1')(w_2 + w_3) = I w_3$$

und hieraus schliesslich

$$w_1 : w_2 = w_4 : w_3.$$

Wenn also in der allgemeinen Brücke die Widerstände der vier Seiten in Proportion stehen, so bleibt beim Schliessen und Oeffnen der einen Diagonale die Stromstärke in der anderen ungeändert. Nach Rosén[1]) kann man diesen Satz folgendermaassen noch verallgemeinern: Wenn eine gewisse Beziehung zwischen den Widerständen in einem willkürlichen Leiternetze besteht und eine elektromorische Kraft in einem gewissen Leiter A keinen Strom, in einem gewissen anderen Leiter B verursacht, so bleibt, wenn man elektromotorische Kräfte beliebig im Netze anbringt und dieselbe Beziehung zwischen den Widerständen erfüllt ist, die Stromstärke in B die gleiche, mag die Leitung A geschlossen oder unterbrochen sein.

Zur Veranschaulichung der elektrischen Brücke und der Analogie zwischen elektrischen und Flüssigkeitsströmen hat man mehrfach instruktive Modelle construirt, in welche das Wasser auf der einen Seite einströmt, während es sie auf der andern wieder verlässt, deren Viereckseiten durch Röhren und Glasverzweigungen gebildet sind und in deren Diagonale ein leichter Körper die Druckverhältnisse verfolgen lässt.[2])

Flächenströme.

Theorie für ebene Flächen[3]). Denkt man sich eine ebene Platte von sehr kleiner und überall gleicher Dicke, umgeben von Nichtleitern, so sieht man ein, dass die Oberfläche der Platte aus Stromlinien gebildet ist, und dass die Flächen gleichen Potentials, da sie überall der Dickendimension der Platte parallel laufen, sich auf Linien gleichen Potentials reduciren; man kann sie der Kürze

[1]) Rosén, Oefv. K. Vetensk. Ak. Forh. 1887, pag. 203.
[2]) Vergl. z. B. Holtz, Wied. Ann. 29, pag. 675. 1886.
[3]) Kirchhoff, Pogg. Ann. 64, pag. 497. 1845. Ges. Abh., pag. 1.

halber Niveaulinien nennen. Man kann also das Problem als ein zweidimensionales betrachten und die Dicke ε, ebenso wie das specifische Leitungsvermögen λ, dadurch in Rechnung ziehen, dass man die resultirenden Grössen mit ihr multiplicirt bez. dividirt. Die Gleichung (1) wird hier, wenn die Flächencoordinaten x und y sind:

$$\frac{\partial^2 P}{x^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} = 0,$$

sie hat bekanntlich den reellen (oder auch den imaginären) Theil jeder Funktion von $x + iy$ zur Lösung. Setzt man also $P = \varphi$ und

$$U = \varphi + i\psi = F(x + iy) = F(u),$$

so sind die Linien $\varphi = const$ die Niveaulinien und die Linien $\psi = const$, da sie auf jenen senkrecht stehen, die Stromlinien. Wie man sieht, ist das Problem ganz analog dem der freien Flüssigkeitsstrahlen (Bd. I, pag. 416), und es können demgemäss Lösungen von dort hierher und umgekehrt übertragen werden. Wählt man zunächst für F den log, so wird

$$x + iy = e^{\varphi}(\cos\psi + i\sin\psi)$$

und folglich, wenn

$$e^{\varphi}\cos\psi = r\cos\vartheta \qquad e^{\varphi}\sin\psi = r\sin\vartheta$$

gesetzt wird:

$$\varphi = \log r \qquad \psi = \vartheta.$$

Diese Lösung stellt die Strömung in einer unendlichen Ebene dar, wenn sie in irgend einem Punkte A derselben eintritt und in der Unendlichkeit austritt (eigentlich umgekehrt, was aber im wesentlichen keinen Unterschied macht). Die Niveaulinien sind concentrische Kreise mit A als Mittelpunkt, welche, wenn sie für gleiche Potentialdifferenzen gezeichnet werden, mit wachsendem r im geometrischen Verhältniss weiter auseinanderrücken, die Stromlinien sind die Radien dieser Kreise, die in A eintretende Stromstärke ist

$$I = \varepsilon\lambda\int ds\,\frac{\partial\varphi}{\partial n} = -\,\varepsilon\lambda\int r\,d\vartheta\cdot\frac{1}{r} = -\,2\pi\varepsilon\lambda.$$

Da man hier wie in allen folgenden Fällen einzelne Stromlinien zur Begrenzung machen kann, so stellt obige Lösung auch die Strömung in einer unendlichen Halbebene mit einem Randpunkt als Eintrittspunkt, oder in einem unendlichen Sektor mit dem Scheitelpunkt als Eintrittspunkt dar; nur ist dann I kleiner, nämlich $I = \pi\varepsilon\lambda$ resp. $I = \omega\varepsilon\lambda$, wenn ω der Bogen des Sektors ist[1]).

Um die Strömung in einer kreisförmigen Platte zu erhalten, muss man

$$\varphi + i\psi = \log\frac{(x - a_1) + i(y - b_1)}{(x - a_2) + i(y - b_2)}$$

setzen, wo $a_1 b_1$ und $a_2 b_2$ Einströmungspunkt und Ausströmungspunkt sind. Setzt man nun

$$x - a_1 = r_1\cos\vartheta_1 \qquad y - b_1 = r_1\sin\vartheta_1$$
$$x - a_2 = r_2\cos\vartheta_2 \qquad y - b_2 = r_2\sin\vartheta_2,$$

so wird, von constanten Faktoren abgesehen,

$$\varphi = \log\frac{r_1}{r_2} \qquad \psi = \vartheta_1 - \vartheta_2.$$

---

[1]) Eine andere Methode, welche jedoch bisher nicht in gleichem Maasse als fruchtbar sich erwiesen hat, rührt von MAXWELL: Cambr. Phil. Trans. 10, pag. 27. 1856. Scient. Pap. 1, pag. 155 her. Sie ist analog der Theorie der Quellen und Senken in der Hydrodynamik und führt natürlich zu denselben Resultaten wie die obige.

Man sehe auch eine Abhandlung von CHWOLSON (Zeitschr. f. Math. u. Phys. 23, pag. 47 1878), wo das Potential als logarithmisches Potential einer gewissen Massenvertheilung in- und ausserhalb der Platte angesehen wird.

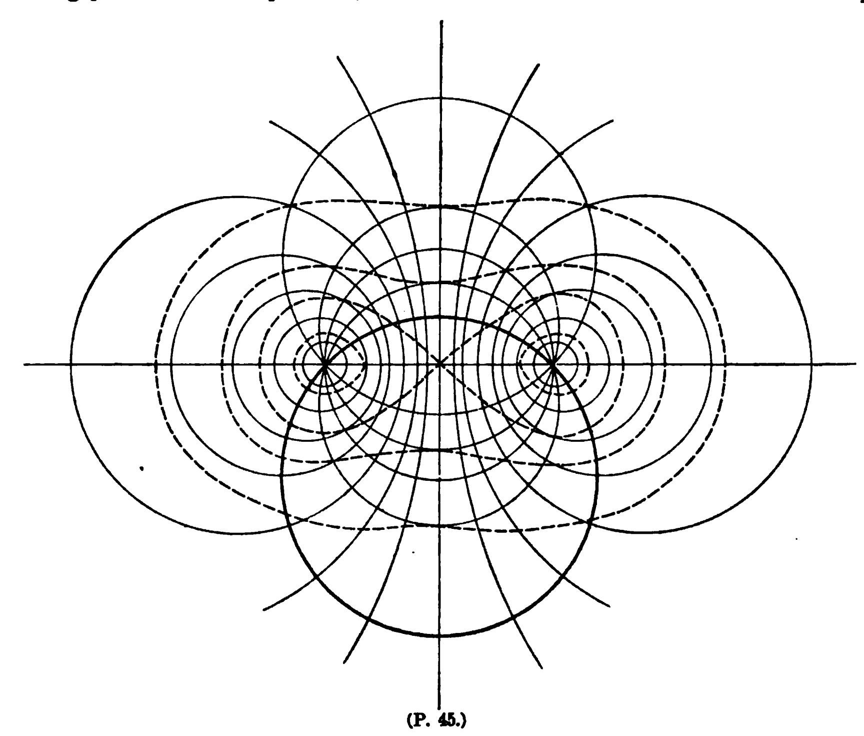
Wie man aus geometrischen Beziehungen leicht findet, sind die Niveaulinien eine Schaar von Kreisen, deren Mittelpunkte auf der durch 1 und 2 gelegten Geraden liegen und sogen. harmonische Punkte sind, die Stromlinien sind ebenfalls eine Schaar von Kreisen, nämlich die Schaar aller durch 1 und 2 hindurchgehenden Kreise. Vorerst bezieht sich diese Lösung auf eine unbegrenzte Ebene; da man diese aber längs den Stromlinien zerschneiden kann, so umfasst die Lösung zugleich die Strömung in jeder durch zwei Kreisbögen begrenzten ebenen Platte (Mondphase), wenn der Eintritt durch die eine, der Austritt durch die andere Ecke erfolgt, und als Spezialfall den einer Kreisplatte, wenn der Ein- und Austritt in zwei beliebigen Punkten des Randes erfolgt. Ausser den Niveaulinien und Stromlinien ist übrigens noch eine dritte Schaar von Curven von Interesse, nämlich die Linien gleicher Stromdichte. Die Stromlinien können nämlich zwar, was einleuchtend ist, als Linien gleicher Stromstärke, aber, da sich jeder Stromfaden vom Einströmungspunkte aus zunächst immer mehr verdickt und dann bis zum Auströmungspunkt wieder mehr und mehr zusammenzieht, durchaus nicht als Linien gleicher Stromdichte angesehen werden; diese erhält man vielmehr aus der Gleichung

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 = const,$$

also im vorliegenden Falle, wie sich leicht findet, aus der einfachen Gleichung

$$r_1 r_2 = const,$$

d. h. die Linien gleicher Stromdichte sind Lemniskaten mit dem Ein- und Ausströmungspunkt als Brennpunkten, und die Stromdichte ist mit dem Produkt $r_1 r_2$



(P. 45.)

umgekehrt proportional. In Fig. 7 sind diese Verhältnisse dargestellt, die starke Linie ist die beliebig herausgegriffene Begrenzung der Platte.

Um die Strömung in einer Kreisplatte, wenn die Punkte 1 und 2 des Ein-

und Austritts im Innern liegen, angeben zu können, muss man die Bildpunkte von 1 und 2 einführen, d. h. diejenigen Punkte 1′ und 2′, welche vom Kreismittelpunkt aus, bezw. in denselben Richtungen wie 1 und 2, aber in, den Kreisradius als Einheit gesetzt, reciproken Entfernungen vom Mittelpunkt liegen.

Nennt man alsdann die Entfernungen irgend eines Plattenpunktes von den Punkten 1 und 2: r_1 und r_2, von den Bildpunkten 1′ und 2′: r_1' und r_2', so findet man

$$\varphi = log \frac{r_1 r'_1}{r_2 r'_2} .$$

Das System der drei Curvenschaaren ist hier ziemlich verwickelt.

Ganz analog werden die Formeln für den Fall mehrerer Ein- und Ausströmungspunkte.

Von den zahlreichen übrigen Plattenformen, für welche die Vertheilung elektrischer Ströme berechnet worden ist, können hier nur noch einige kurz erwähnt werden. Eine dabei vielfach angebrachte Methode ist die der schon genannten Spiegelbilder. So ist[1]) das Potential eines Rechtecks mit zwei Einströmungspunkten eine doppeltperiodische Funktion der Coordinaten u und v und durch die bekannten σ und e ausdrückbar, speziell für ein Quadrat wird, wenn die eintretende Stromstärke 1 ist:

$$\varphi = \frac{1}{\pi\lambda\varepsilon} \, log \, \frac{2\sigma^2(u \; \sigma_2{}^2(u)}{\sigma_2{}^4(u) - e_1{}^2\sigma^4(u)} .$$

Den Fall eines ebenen Ringes, d. h. der Fläche zwischen zwei concentrischen Kreisbögen haben POLONI[2]) und DITSCHEINER[3]) behandelt, letzterer ebenso den Fall eines ebenen Streifens. HENTSCHEL[4]) und GEFFROY[5]) haben die Strömung in einer lemniskatischen Platte berechnet u. s. w. Eine sehr fruchtbare, allgemeine Methode zur Auffindung neuer Fälle beruht auf der in den kleinsten Theilen ähnlichen Abbildung complicirt begrenzter Ebenen auf kreisförmig begrenzten; des näheren wird weiter unten hiervon nochmals die Rede sein. Zuerst hingewiesen wurde auf diese Methode von HEINE[6]), ausführlicher entwickelt und auf zahlreiche Fälle angewandt wurde sie dann von HOLZMÜLLER[7]). Den Fall des gleichseitigen Dreiecks hat ZIMMERMANN (Jena 1881) in doppelter Weise, nämlich nach der Bilder- und nach der Abbildungsmethode behandelt, den Fall der Ellipse HEINE (a. a. O.) Ausführliche Literaturangaben in diesen Hinsichten und über ebene Strömungen überhaupt findet man bei AMSTEIN[8]) und GUÉBHARD[9]).

Das allgemeine Ergebniss ist hiernach, dass man sich in leitenden Flächen den Strom aus lauter linearen Strömen zusammengesetzt denken darf, deren jeder ohne weitere Verzweigungen verläuft, gleichsam als ob die Platte aus lauter von einander isolirten Fäden bestände. Es ist damit ein Verhalten ausgesprochen, ganz analog dem für Schall- oder Lichtwellen durch das HUYGENS'sche Princip

[1]) Zuerst abgeleitet von JOCHMANN, Zeitschr. f. Math. u. Phys. 10, pag. 48. 1865 u. HEINE, Berl. Mon. Ber. 1874. — Vergl. ferner KRÜGER, WIED. Ann. 32, pag. 572. 1887.

[2]) POLONI, N. Cim. (2) 11, pag. 271; 12, pag. 9. 1874.

[3]) DITSCHEINER, WIED. Ann. 5, pag. 282. 1878.

[4]) HENTSCHEL, Progr. Salzwedel 1882.

[5]) GEFFROY, Progr. Realg. Königsberg 1884.

[6]) HEINE, Berl. Mon.-Ber. 1874, pag. 186.

[7]) HOLZMÜLLER, Einführung in die Theorie d. isogonalen Verwandtsch. und der conformen Abbildung, Leipz. 1882.

[8]) AMSTEIN, In.-Diss. Zürich. 1872.

[9]) GUÉBHARD, Journ. de phys. (2) 1, pag. 205. 1882. — (2) 2, pag. 87. 1883.

ausgesprochene, wonach man ebenfalls nur den Erregungspunkt zu berücksichtigen, alle weiteren Punkte aber nicht mehr als neue Erregungspunkte zu betrachten braucht. Ist diese Vorstellung auch ursprünglich nur eine abstrakte, so tritt sie doch auch bei den elektrischen Strömen in ihren Folgen oft in sehr wesentlichem Maasse hervor, indem sie den Gang und die Intensität der Erscheinungen mitbestimmt. Zugleich folgt aus dem Gesagten, dass man auch bei leitenden Flächen von einem Widerstande reden kann. Näher wird hiervon bei den körperlichen Leitern die Rede sein; hier sei nur bemerkt, dass man sich diesen Widerstand auf zwei verschiedene Arten vorstellen kann, nämlich entweder als Gesammtwiderstand der einzelnen nebeneinander laufenden Fäden, deren eben gedacht wurde, oder als Summe der Widerstände der hintereinander geschalteten Plattenstücke vom Einströmungspunkt bis zur ersten Niveaulinie, von dieser bis zur zweiten u. s. w. In den Fällen, in denen man φ und ψ findet, kann man meist auch den Widerstand w berechnen. So ist der Widerstand der KIRCHHOFF'schen Kreisscheibe, wenn $p_1 p_2$ die Elektroden, $p_1' p_2'$ ihre Bildpunkte sind und ρ der Radius der Zuleitungsdrähte ist:

$$w = \frac{1}{2\pi\lambda\varepsilon} \log\left[\left(\frac{p_1 p_2}{\rho}\right)^2 \frac{(p_1 p'_2)\cdot(p'_1 p_2)}{(p_1 p'_1)\cdot(p'_2 p_2)}\right].$$

Diese Formel ist später von DOMALIP (Wien. Ber. (2) 68, pag. 303. 1873) an einer zwischen Glasplatten befindlichen Schicht von Zinkvitriol bei verschiedener Lage der Elektroden bestätigt worden. Endlich haben sich bei allen diesen Untersuchungen gewisse allgemeine Sätze ergeben, z. B. der aus obigem sofort folgende, dass man Niveaulinien und Stromlinien miteinander vertauschen kann (wobei freilich auch die Begrenzungen die Vertauschung mitmachen müssen), ferner der Satz, dass bei einer solchen Vertauschung die Linien gleicher Stromdichte unverändert bleiben[1]) u. s. w.

Experimentelle Prüfung. Um die Vertheilung der Ströme in Platten durch den Versuch zu verfolgen, kann man nach KIRCHHOFF[2]) zwei verschiedene Verfahren anwenden (von einem angeblichen dritten, den GUÉBHARD'schen Ringen, wird später die Rede sein), von denen namentlich das Eine überaus leicht zu handhaben ist. Den einen von zwei an ein Galvanometer geschraubten Drähten legt man, während die Platte vom Strome durchflossen wird, an irgend einen ihrer Punkte fest an, wozu man sich eventuell geeigneter Vorrichtungen bedienen kann. Legt man jetzt den anderen Draht an einen anderen Plattenpunkt an, so wird man im Galvanometer eine Ablenkung beobachten; es wird jedoch eine Reihe von Punkten geben, für welche das nicht der Fall ist, und indem man sie ermittelt, findet man eine der Niveaulinien. So kann man nach und nach, indem man den ersten Draht an immer andere Plattenpunkte anlegt, beliebig viele Niveaulinien auf der Platte verzeichnen; die überall auf ihnen senkrecht stehenden Linien sind dann die Stromlinien. Die Zuführung des Stromes erfolgt zweckmässig durch Metalldrähte, deren Enden an die zu Ein- und Austrittsstellen gewählten Plattenpunkte angelöthet werden. Die andere Methode besteht in der Beobachtung der Wirkung der Scheibe auf eine darüber hängende Magnetnadel; die Theorie dieser Methode ist zwar im allgemeinen sehr verwickelt, dagegen ziemlich einfach, wenn die Nadel dicht über die Scheibe gehängt wird, weil man dann die Wirkung aller nicht unmittelbar unter der Nadel liegenden Theile ver-

---

[1]) HAUBNER, Wien. Ber. (2) 93, pag. 46. 1886, wo auch specielle Fälle behandelt werden.

[2]) KIRCHHOFF, POGG. Ann. 64, pag. 497. 1845; 67, pag. 344. 1846. — Ges. Abh. pag. 1 und 17.

nachlässigen, also z. B. auch annehmen kann, die ganze Ebene sei gleichmässig von Elektricität durchflossen; man muss dann nur die Nadel möglichst kurz wählen und sie durch Verschiebung der Scheibe der Reihe nach über möglichst viele Punkte derselben bringen, wobei es gut ist, jedesmal die Ablenkung nach beiden Richtungen zu beobachten.

Die Beobachtungen, welche nach diesen Methoden vielfach angestellt worden sind, haben die Theorie in sehr befriedigender Weise bestätigt, sie haben aber auch zur Kenntniss der Vertheilung geführt in Fällen, wo die Berechnung unmöglich oder zu complicirt ist. Es muss hier genügen, die wichtigere Literatur anzugeben: KIRCHHOFF[1]) (Kreisscheiben), QUINCKE[2]) (Quadrat), GEFFROY[3]) (Lemniskate), AUERBACH[4]) (unendliche Halbebene und unendlicher Parallelstreifen), FOSTER und LODGE[5]), ADAMS[6]) u. s. w. Auch die Curven gleicher Stromdichte kann man nach MACH[7]) demonstriren und fixiren, indem man die dünn gewählte Platte mit einer Lösung von Wachs in Aether übergiesst; nach dem Verdunsten des Aethers ruft ein kräftiger hindurchgeschickter Strom Abschmelzungscurven hervor. Bei einem kreisförmigen Silberblättchen erwiesen sie sich, wie die Theorie verlangt, als Lemniskaten. TSCHIRJEW[8]) endlich hat an dem KIRCHHOFF'schen Fall untersucht, ob die gedachte Vertauschbarkeit der Niveau- und Stromlinien wirklich statthat, und ob dabei das System der Stromdichte-Curven ungeändert bleibt; das Ergebniss war eine vollständige Bestätigung der Theorie.

Stromvertheilung in gekrümmten Platten. Zur Lösung dieses Problems, das sowohl vom mathematischen als auch vom theoretisch physikalischen Standpunkte von besonderem Interesse ist, haben in erster Linie KIRCHHOFF[9]), LIPSCHITZ[10]), C. NEUMANN[11]), TÖPLER[12]) und UMOW beigetragen. Insbesondere hat KIRCHHOFF gezeigt, dass das vorliegende Problem in der innigsten Beziehung steht zu dem altberühmten Problem, eine krumme Fläche auf einer Ebene so abzubilden, dass die kleinsten Theile einander ähnlich werden. Sind nämlich p und q die GAUSS'schen Flächencoordinaten, die mit den rechtwinkligen Raumcoordinaten xyz durch die Gleichungen

$$dx = a\,dp + a'\,dq, \qquad dy = b\,dp + b'\,dq, \qquad dz = c\,dp + c'\,dq$$

und mit dem Linienelement ds durch die Gleichung

$$ds^2 = E\,dp^2 + 2F\,dp\,dq + G\,dq^2$$

verknüpft sind, wobei zur Abkürzung

$$E = a^2 + b^2 + c^2, \qquad F = aa' + bb' + cc', \qquad G = a'^2 + b'^2 + c'^2$$

gesetzt ist, so lautet die Gleichung des elektrischen Potentials

---

1) KIRCHHOFF, a. a. O.

2) QUINCKE, POGG. Ann. 97, pag. 382. 1856. Man vergleiche seine Zeichnung mit den von RIECKE u. KRÜGER (Gött. Nachr. 1888, 355) experimentell für Flüssigkeitsströmung durch ein Quadrat erhaltenen, wobei man die Analogien und Unterschiede deutlich erkennen wird.

3) GEFFROY, a. a. O.

4) AUERBACH, WIED. Ann. 3, pag. 498. 1878.

5) FOSTER u. LODGE, Phil. Mag. (4) 49, pag. 385 u. 453; 50, pag. 475. 1875; (5) 1, pag. 373. 1876, Berechnung und Beobachtung in verschiedenen Platten, u. a. auch in Dreiecken.

6) ADAMS, Phil. Mag. (4) 50, pag. 548. 1875.

7) MACH, Rep. d. Phys. 6, pag. 10. 1870.

8) TSCHIRJEW, WIED. Ann. 3, pag. 196. 1878.

9) KIRCHHOFF, Berl. Mon.-Ber. 1875, pag. 487. — Ges. Abh. pag. 56.

10) LIPSCHITZ, CRELLE, J. 58, pag. 152. 1861. — 61, pag. 1. 1863.

11) C. NEUMANN, Math. Ann. 10, pag. 569. 1876.

12) TÖPLER, POGG. Ann. 160, pag. 375. 1877.

$$\frac{\partial}{\partial q}\left(\frac{F\frac{\partial\varphi}{\partial p}-E\frac{\partial\varphi}{\partial q}}{\sqrt{EG-F^2}}\right)-\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{G\frac{\partial\varphi}{p}-F\frac{\partial\varphi}{\partial q}}{\sqrt{EG-F^2}}\right)=0.$$

Führt man statt p und q neue Variable p' und q' ein, nennt φ' die entsprechende Function derselben, die durch Einsetzen gleich φ wird und bestimmt p' und q' so, dass $ds'^2 = E'^2(dp'^2 + dq'^2)$, d. h. $F' = 0$, $G' = E'$ wird, so wird die Gleichung für φ'

$$\frac{\partial^2\varphi'}{\partial p'^2}+\frac{\partial^2\varphi'}{\partial q'^2}=0;$$

einerseits ist also das Problem auf die Strömung in ebenen Platten zurückgeführt, andererseits die krumme Fläche pq auf einer Ebene $p'q'$ in den kleinsten Theilen ähnlich abgebildet. Kann man also eine gegebene krumme Fläche auf einer ebenen abbilden, und kennt man eine mögliche Elektricitätsbewegung in der Ebene, so kann man daraus unmittelbar eine solche in der gegebenen krummen Fläche ableiten, die Stromlinien sowohl als die Niveaulinien entsprechen sich dabei ebenfalls, und wenn somit die Abbildung noch die Bedingung erfüllt, dass die Begrenzungen der krummen und der ebenen Fläche einander entsprechen, so ist auch die elektrische Bedingung erfüllbar, dass die Grenzen in beiden Fällen Stromlinien seien.

Die angedeutete Methode hat vor anderen den Vorzug, dass, während letztere immer nur einen bestimmten Fall, und zwar meist durch einen Kunstgriff, lösen, die KIRCHHOFF'sche von umfassendem Charakter ist. Das zeigt sich z. B. darin, dass KIRCHHOFF sie zur Lösung zweier schon vorher von BOLTZMANN[1]) behandelter Fälle verwenden konnte, des Falles einer Kugel und desjenigen eines Cylinders. Für die Kugel sind bekanntlich zwei der wichtigsten Abbildungsarten die MERCATOR'sche und die stereographische; für die Anwendung auf elektrische Strömungen ist die letztere die wichtigere, bei ihr entspricht bekanntlich einem Kugelpunkte derjenige Punkt der ausserhalb gelegenen Ebene, in welchem der vom gegenüberliegenden Pole nach dem Kugelpunkt gezogene Strahl die Ebene trifft. Ist nur ein Eintritts- und ein Austrittspunkt vorhanden, so sind nach Obigem in der Ebene Niveaulinien und Stromlinien Kreise, sie sind es also, da bei dieser Projektionsart die Bilder von Kreisen Kreise sind auch auf der Kugel; die Niveaukreise erhält man dabei, wie aus der Theorie der harmonischen Punkte folgt, wenn man im Ein- und Ausströmungspunkte Tangentialebenen an die Kugel legt und durch ihre Schnittlinie alle möglichen Ebenen zieht: deren Schnittlinien mit der Kugel sind die Niveaukreise.

Andere Fälle sind die Kugelcalotte (Lösung ganz analog wie für die volle Kugel, nur dass die ebene Fläche hier nicht unbegrenzt, sondern kreisförmig ist, einfachster Fall der, wo Ein- und Ausströmungspunkt auf dem Rande der Calotte resp. Kreisebene liegen),[2]) Cylinder (BOLTZMANN und KIRCHHOFF), Hohlkegel u. s. w. Es muss hier an diesen Hinweisen genügen.

Körperliche Ströme.

Widerstand körperlicher Leiter. Während für einen linearen Leiter der Begriff des Widerstandes stets existirt und stets einen bestimmten Sinn hat, ist dies bei einem körperlichen Leiter nur dann der Fall, wenn auf seiner Oberfläche nur ein zusammenhängendes Flächenstück sich befindet, in welchem Elektri-

---

[1]) BOLTZMANN, Wien. Ber. (2) 52, pag. 214. 1865.

[2]) Ganz allgemein später von WOLF: In.-Diss. Leipz. 1876 behandelt.



cität einströmt, ebenso nur eines, durch welches sie austritt, wenn das Potential in der ganzen erstgenannten Fläche einen, in der ganzen anderen einen zweiten constanten Werth hat, und der Rest der Oberfläche sich aus Stromlinien zusammensetzt. Die drei Theile der Oberfläche sind also durch die Gleichungen

$$P = P_0 \qquad P = P_1 \qquad \frac{\partial P}{\partial n} = 0$$

charakterisirt. Durch die Grenzwerthe ist alsdann P überall eindeutig bestimmt, und es ist, Homogenität des Körpers vorausgesetzt und unter ds ein Oberflächenelement verstanden:

$$w = \frac{P_1 - P_0}{\lambda \int ds \frac{\partial P}{\partial n}};$$

ist der Körper nicht homogen, besteht er aber aus Schichten von an sich homogener Beschaffenheit, so kann man ohne Schwierigkeit den Begriff des Widerstandes übertragen, indem man λ variabel nimmt und die elektrischen Differenzen an den Schichtgrenzen berücksichtigt. Die Anwendung und Ausrechnung für bestimmte Fälle unterliegt natürlich meist grossen Complikationen, in manchen selbst einfachen Fällen muss man sich mit einer angenäherten Ermittelung des Widerstandes begnügen, nur in wenigen kann man sie genau ausführen.[1]) Ein solcher Fall ist der einer Kugel[2]) vom Radius r, auf deren Oberfläche zwei Drähte von den Radien a und b in Punkten münden, deren Centriwinkel-Abstand ε ist:

$$w = \frac{1}{4\pi\lambda r}\left[2r\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b}\right) + \log\frac{r^2}{ab} + 2\log\left(2\sin^2\frac{\varepsilon}{2} + 2\sin\varepsilon\right) - \frac{2}{\sin\varepsilon}\right],$$

und speciell, wenn die Drähte an den Enden eines Durchmessers münden:

$$w = \frac{1}{4\pi\lambda r}\left[2r\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b}\right) + \log\frac{9r^2}{ab} - 2\right];$$

Wird endlich der Kugelradius ∞, so wird für eine Entfernung s zwischen den Elektroden, wie sich übrigens auch direkt ergiebt:

$$w = \frac{1}{2\pi\lambda}\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} - \frac{2}{s}\right).$$

Andere Fälle kann man aus der Erwägung ableiten, dass für einen unbegrenzten schlechten Leiter, in welchem eine Metallelektrode von der Capacität C liegt, der Widerstand $1/4\pi\lambda C$ ist. So ergiebt sich: für ein abgeplattetes Rotationsellipsoid

$$w = \frac{1}{4\pi\lambda\sqrt{a^2 - c^2}}\left(\frac{\pi}{2} - \operatorname{arc\,tang}\frac{c}{\sqrt{a^2 - c^2}}\right),$$

für ein verlängertes

$$w = \frac{1}{8\pi\lambda\sqrt{c^2 - a^2}}\log\frac{c + \sqrt{c^2 - a^2}}{c - \sqrt{c^2 - a^2}},$$

woraus sich auch die Fälle einer Scheibe und eines Cylinders ohne weiteres ableiten lassen.[3])

Widerstand eines in eine Platte mündenden Drahtes. Dieser von Lord Rayleigh[4]) näherungsweise gelöste Fall ist nicht nur von praktischer Wich-

---

[1]) Von bezüglicher Litteratur sei erwähnt: Smaasen, Pogg. Ann. 69, pag. 161. 1846. — 72, pag. 435. 1847. H. Weber, Crelle's Journ. 76, pag. 1. 1873.

[2]) Hicks, Mess. of math. 1883, pag. 183. — Beibl. 1884, pag. 226.

[3]) Oberbeck, Elektr. Zeitschr. 4, pag. 216. 1883.

[4]) J. W. Strutt (Lord Rayleigh), Trans. R. Soc. 1871, pag. 77.

tigkeit, sondern bietet insofern ein hohes theoretisches Interesse dar, als er mutatis mutandis identisch ist mit der Strömung einer incompressiblen Flüssigkeit durch eine cylindrische Röhre in den freien Raum und mit den Resonanztönen der Luft in einer offenen Pfeife (»hydrodynamischer Widerstand« bezw. »akustischer Widerstand«, vergl. KIRCHHOFF, Mechanik, pag. 212 und 342). Der Gedankengang der Berechnung ist der, dass man statt P zwei Functionen Q_1 und Q_2 betrachtet, welche alle Eigenschaften von P haben, mit der einzigen Ausnahme, dass an der Uebergangsstelle von Draht und Platte, wo P mit seinen Differentialquotienten wie überall stetig sein muss, Q_1 mit seinen Differentialquotienten resp. Q_2 ohne dieselben unstetig wird; offenbar ist es leichter, diese Functionen anzugeben, als P selbst. Durch die eine erhält man eine untere, durch die andere eine obere Grenze für den Widerstand. Ist der Radius des Drahtes a, seine Länge l, so wird hiermit:

$$\frac{\frac{\pi}{4} a + l}{\pi a^2} < w < \frac{\frac{8}{3\pi} a + l}{\pi a^2}$$

oder anders geschrieben und ausgerechnet:

$$\frac{1}{\pi a^2}(l + 0{\cdot}785 a) < w < \frac{1}{\pi a^2}(l + 0{\cdot}849 a).$$

Das erste Glied der Grenzwerthe ist, wie man sieht, der Widerstand des Drahtes für sich, das zweite Glied stellt also den Zusatzwiderstand wegen des Ueberganges in die Platte dar, analog der »reducirten Länge« cylindrischer Pfeifen. In zweiter Annäherung hat RAYLEIGH später für die obere Grenze den Faktor 0·824 gefunden, so dass man sagen kann, man erhalte die reducirte Länge, indem man zur wirklichen Länge $\frac{2}{5}$ der Drahtdicke hinzufügt. Besteht die Platte aus anderem Material wie der Draht, so muss man das zweite Klammerglied mit dem Verhältniss der Leitungsvermögen von Cylinder und Platte multipliciren.

Ebenso wie der Widerstand eines Drahtes hiernach zu vergrössern ist, wenn der Draht plötzlich in eine Platte oder dergl. übergeht, so ist auch der Widerstand eines massiven Cylinders kleiner als sein elementarer Werth, wenn der Strom in der Mitte der einen Endfläche ein-, in der Mitte der andern austritt, ein Fall, den KIRCHHOFF[1]) behandelt hat; es ist nämlich angenähert

$$w = \frac{l - 0{\cdot}77\, a}{\pi a^2},$$

wo wieder l die Länge, a der Radius des Cylinders ist.

Widerstand einiger einfacher Körper. Im Anschlusse hieran seien noch einige praktische Angaben gemacht.

1) Abgestumpfter Kegel (Länge l, Dicken an den Enden D und d . . . . . . $\Big\}\; w = \dfrac{4l}{\lambda D d \pi}$.

2) Kugelschale in Richtung der Radien (R und r innerer und äusserer Radius) . . $\Big\}\; w = \dfrac{1}{4\pi\lambda}\,\dfrac{R - r}{Rr}$.

3) Dasselbe für sehr grosses R (Raum, in dem eine kleine Kugel sich befindet) $\Big\}\; w = \dfrac{1}{4\pi\lambda r}$.

4) Hohlcylinder mit den beiden Oberflächen als Ein- und Austrittsstelle (R und r Radien, h Höhe) . . . . $\Big\}\; w = \dfrac{1}{2\pi\lambda h} \log\left(\dfrac{R}{r}\right)$.

[1]) KIRCHHOFF, Berl. Mon. Ber. 1883, pag. 519.



5) Raum mit zwei kleinen Kugeln als Ein- und Austrittsstelle (Radius r) . . . . $w = \frac{1}{2\pi\lambda r}$.

6) Halbraum mit zwei kleinen Kugeln in der Oberfläche . . . . $w = \frac{1}{\pi\lambda r}$.

7) Raum mit einer kleinen kreisförmigen Platte . . . . $w = \frac{1}{8\lambda r}$.

8) Halbraum mit einer kleinen Kreisplatte in der Oberfläche . . . . $w = \frac{1}{4\lambda r}$.

9) Raum mit rechteckigen Platten, angenähert [Seiten a und na, $N = (1 + n)^2 - 8n/\pi$] $w = \frac{1}{\pi\lambda a\sqrt{N}} \log \frac{n+1+\sqrt{N}}{n+1-\sqrt{N}}$.

Von diesen Formeln haben einige eine ganz bestimmte Bedeutung und Wichtigkeit für praktische Fälle. So kann die Formel 1) Anwendung finden auf den Widerstand von Drähten oder Quecksilbersäulen, deren Dicke keine genau gleichmässige ist, sondern in konischer Art variirt, wobei man sie, wenn das Kaliber abwechselnd zu- und abnimmt, entsprechend in einzelne Theile zerlegt denken kann.[1] Die Formel 4) stellt den Widerstand zahlreicher galvanischer Elemente dar, insofern der wesentliche und meist allein in Betracht kommende Bestandtheil ihres Widerstandes derjenige der Flüssigkeit zwischen den beiden metallischen Cylinderoberflächen ist. Mit der Höhe dieser Schicht ist er, wie zu erwarten war, umgekehrt proportional; dagegen hängt er interessanter Weise nicht von der Dicke dieser Schicht an sich, sondern nur von dem Verhältniss ihres inneren zu ihrem äusseren Radius ab, er kann also, wenn nur dieses Verhältniss das gleiche ist, für Elemente von sehr kleinem und sehr grossem Querschnitt derselbe sein — eine Erscheinung, welche begreiflich wird, wenn man erwägt, dass bei dem weiten Elemente zwar die Stromlinienlänge beträchtlicher, in demselben Verhältniss aber auch der durchschnittliche Flächeninhalt der Niveauschichten grösser ist. Man wird sich hiernach bei der Construction von Elementen, die einen kleinen Widerstand haben sollen, zu richten haben. Die letzten Formeln endlich stehen in nahem Zusammenhange mit dem Problem des Erdwiderstandes, insbesondere für telegraphische Leitungen. Ob man dabei die Erde näher als Ganzraum oder näher als Halbraum zu betrachten habe, wird davon abhängen, ob man die betreffenden Platten mehr oder weniger tief in das Erdreich hinabsenkt, im allgemeinen wird sich der Widerstand zwischen beiden Grenzen halten. Das Bemerkenswertheste an den Formeln ist, dass der Widerstand von der Entfernung zwischen den beiden Platten, also Stationen, nicht abhängt, was zwar in der Wirklichkeit nur in roher Annäherung der Fall sein wird, aber doch die bekannten Verhältnisse der Praxis verständlich macht; ausserdem ist der Widerstand desto kleiner, je grösser die Lineardimensionen der Platten sind. Der specifische Widerstand der Erdfeuchtigkeit, also die Constante $1/\lambda$ ist etwa hundert Millionen Ohm.

Brechung des elektrischen Stroms. Der Anfangspunkt der Coordinaten liege in der Grenzfläche der beiden heterogenen Leiter 1 und 2, die z-Axe gehe in normaler Richtung in den Körper 2 hinein, R_1 sei die Richtung des Stromes im ersten, R_2 die im zweiten Mittel, und zwar für die im Anfangspunkt zusammen stossenden Ströme. Es gelten dann für die Grenze nahe dem Anfangspunkte die Gleichungen

[1]) Vergl. auch WEINSTEIN, Elektr. Zeitschr. 9, pag. 25. 1888.

$$P_1 - P_2 = e, \text{ also } \frac{\partial P_1}{\partial x} = \frac{\partial P_2}{\partial x}, \frac{\partial P_1}{\partial y} = \frac{\partial P_2}{\partial y} \quad \lambda_1 \frac{\partial P_1}{\partial z} = \lambda_2 \frac{\partial P_2}{\partial z}$$

$$\cos(R_1 x) : \cos(R_1 y) : \cos(R_1 z) = \frac{\partial P_1}{\partial x} : \frac{\partial P_1}{\partial y} : \frac{\partial P_1}{\partial z}$$

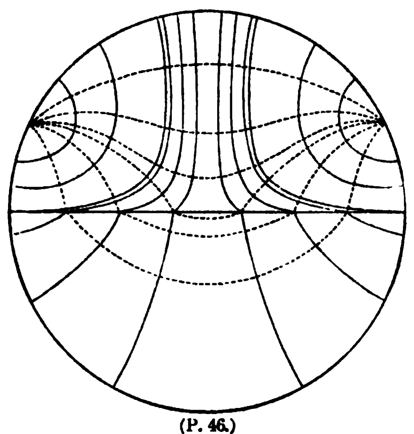
$$\cos(R_2 x) : \cos R_2 y) : \cos(R_2 z) = \frac{\partial P_2}{\partial x} : \frac{\partial P_2}{\partial y} : \frac{\partial P_2}{\partial z}.$$

Legt man die y-Axe so, dass der Strom in der xz-Ebene ankommt, dass also $\cos(R_1 y) = 0$ ist, so wird auch $\cos(R_2 y) = 0$, das heisst: der gebrochene Strom liegt in der durch die Normale und den einfallenden Strom bestimmten Ebene. Ferner wird in Rücksicht darauf, dass die Winkel (Rx) und (Rz) jetzt complementär sind:

$$\frac{tang(R_1 z)}{tang(R_2 z)} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2},$$

in Worten: das Verhältniss der Tangenten des Einfallswinkels und des Brechungswinkels ist gleich dem Verhältniss der Leitungsfähigkeiten der beiden Mittel. Diese beiden Gesetze sind von KIRCHHOFF[1]) aufgestellt worden. Wie man sieht, stimmt das erste Brechungsgesetz mit dem betreffenden der Optik überein, das zweite dagegen unterscheidet sich von dem betreffenden optischen dadurch, dass der *tang* an die Stelle des *sin* tritt. Es kann daher auch der Fall der totalen Reflexion hier nicht eintreten. Ist das eine Mittel ein Metall, das andere eine Salzlösung oder Säure, so ist λ_2 sehr klein, es wird daher entweder der Winkel $(R_2 z) = 0$, d. h. der Strom steigt in der Flüssigkeit senkrecht zur Grenze auf, womit letztere eine Fläche gleichen Potentials wird, oder es wird der Winkel $(R_1 z)$ ein rechter, es tritt dann gar keine Elektricität in die Flüssigkeit aus — ein Fall, der z. B. verwirklicht ist, wenn ein leitender Draht von Flüssigkeit umgeben ist.

Experimentell ist die Brechung des elektrischen Stromes zuerst von QUINCKE[2]) gezeigt worden, und zwar auf einer kreisförmigen Platte, welche aus einem Halbkreis von Blei und einem solchen von Kupfer zusammengesetzt war; an der Grenze erwiesen sich die Stromlinien als geknickt (Fig. 46). Ferner hat TRIBE[3]) zwischen die Elektroden zwei schräge Thonplatten gebracht und den Raum zwischen ihnen mit verdünnter, den übrigen Raum mit concentrirter Kupfervitriollösung gefüllt. Wurden nun vor und zwischen die Thonplatten senkrecht gestellte Silberplatten gebracht, so zeigten die chemischen Abscheidungen (s. w. u.) ausserhalb einen horizontalen, zwischen den Thonplatten einen um 30° abgelenkten Verlauf; bei Vertauschung der Flüssigkeiten kehrte sich die Ablenkung


(F. 46.)

[1]) KIRCHHOFF, POGG. Ann. 64, pag. 497. 1845; Ges. Abh. pag. 1. Die Ableitung befindet sich in einer Anmerkung, ist daher vielfach übersehen und von anderen Seiten später als neu bekannt gemacht worden.

[2]) QUINCKE, POGG. Ann. 97, pag. 382. 1856. Die Berechnung der *tang* durch Ausmessung der Winkel ergiebt etwa das Verhältniss 6, während das der Leitungsfähigkeiten von Kupfer und Blei etwa 11 ist, eine Differenz, die noch aufzuklären bleibt.

[3]) TRIBE, Proc. R. Soc. 32, pag. 435. 1881.

um, mit wachsendem Unterschied der Concentrationen, also der Leitungsfähigkeiten, nahm sie zu.

Allgemeine Theorie der Strömung in körperlichen Leitern. Da die Auseinandersetzung derselben, die Aufstellung, Entwickelung und Lösung der bezüglichen Gleichungen und Bedingungen hier zu weit führen würde, so sei lediglich auf die Darstellungen in theoretischen Werken verwiesen, insbesondere auf die ausführliche Behandlung des Problems bei F. NEUMANN: Vorlesungen über elektrische Ströme, Leipzig 1884, pag. 220—244; die Theorie wird hier mit Hilfe der sogen. charakteristischen Oberflächenfunction gelöst und auf die Kugel, insbesondere auf die Erde angewendet.[1]) Auch MAXWELL (El. und Magn. 1, Kapitel 8 und 9), sowie BEER (Einl. in d. Elektrostatik u. s. w. Braunschweig 1865, pag. 354), geben interessante Darlegungen. Selbst die Bewegung in anisotropen Medien ist neuerdings wiederholt untersucht worden, z. B. von ELIE,[2]) von diesem im Zusammenhange mit einem verwandten Problem, der Strömung in einem deformirten Körper (tordirtem Cylinder). Auch sei nochmals auf die allgemeinen Betrachtungen von KIRCHHOFF[3]) und v. HELMHOLTZ[4]) hingewiesen. Dass das Reciprocitätsgesetz des Letzteren auch für anisotrope und unhomogene Körper gilt, hat ROSÉN[5]) gezeigt.

NOBILI'sche Ringe. Wenn man auf den Boden eines weiten Gefässes von nicht leitender Substanz eine sorgfältig gereinigte und polirte Metallplatte, z. B. eine solche von Neusilber legt, ihrem Mittelpunkte das Ende eines von oben herabreichenden und fast bis zur Spitze in einer Glasröhre steckenden Platindrahts sehr nahe, d. h. in Entfernung von etwa 1—3 *mm* gegenüberstellt, und nunmehr das Gefäss mit einer gesättigten Lösung von Bleioxyd in Kali (spec. Gew. 1·2 bei 15°) füllt, so bringt der Strom einer kräftigen Batterie (6—8 GROVE oder BUNSEN), deren positiver Pol mit der Platte, deren negativer mit dem Drahte verbunden wird, auf der Platte um den unter dem Drahtende befindlichen Punkt als Mittelpunkt ein farbenprächtiges Ringsystem hervor, dessen Farbenfolge mit derjenigen der NEWTON'schen Ringe im durchgelassenen Lichte übereinstimmt. Diese Ringe, welche nach ihrem Entdecker NOBILI'sche[6]) Ringe heissen, wurden mittelst der obigen Anordnung von BECQUEREL[7]) und seitdem von verschiedenen Seiten und unter mannigfaltiger Abänderung der Versuchsbedingungen studirt, während gleichzeitig die Theorie der Erscheinung mehr und mehr vervollkommnet, jedoch erst neuerdings zu einem gewissen Abschluss gebracht wurde. Zunächst überzeugt man sich leicht, dass die Ringe die optische Wirkung der an verschiedenen Stellen der Platte in verschiedener Dicke durch die chemische Wirkung des Stromes aus der Flüssigkeit abgeschiedenen Substanzen, z. B. des Bleisuperoxyds, darstellt. Ferner ist einleuchtend, dass diese Schicht-Dicke von der Stromstärke an der betreffenden Stelle abhängen wird, wenn sie ihr auch vermuthlich nicht gerade oder wenigstens nicht mit Genauigkeit proportional sein wird; jedenfalls sind hiernach die Ringe Curven gleicher Stromstärke. Es kommt also darauf an, die Stromstärke in den einzelnen Plattenpunkten oder, da jedenfalls radiale

[1]) Ueber die Potential- und Stromvertheilung in der Kugel s. auch HICKS, Mess. of. math. 1883, pag. 183 und BELTRAMI, Atti R. Ist. Lomb. (2) 17, pag. 538. 1884.

[2]) ELIE, Lum. électr. 23, pag. 51 und 201. 1887. — Journ. de Phys. (2) 6, pag. 430. 1887.

[3]) KIRCHHOFF, Ges. Abh. pag. 33 und 154.

[4]) v. HELMHOLTZ, POGG. Ann. 89, pag. 211 und 353. 1853. — Wiss. Abh. 1, pag. 475.

[5]) ROSÉN, Oefv. k. Vetensk. Akad. Förh. 1887, pag. 197.

[6]) NOBILI, POGG. Ann. 9, pag. 183; 10, pag. 392. 1877.

[7]) E. BECQUEREL, Ann. chim. phys. (3) 13, pag. 342. 1845.



Symmetrie herrscht, als Function des Abstandes r vom Centrum zu ermitteln, wobei man aber von der Strömung in dem ganzen von Flüssigkeit erfüllten Raume auszugehen hat. Da in diesen die Elektricität durch das punktförmige, aus der Glassröhre hervorragende Drahtende eintritt, könnte man, wie es auch anfänglich geschah, annehmen, dass die Niveauflächen Kugelflächen um dieses Drahtende herum seien. Das ist jedoch, wie RIEMANN[1]) gezeigt hat, nicht richtig, man muss vielmehr folgendermaassen zu Werke gehen. Die Flüssigkeit kann, wenn sie hoch genug hinaufreicht, als den durch die Flüssigkeit begrenzten Halbraum einnehmend gedacht werden, demgemäss kann man den Fall durch Zweitheilung herleiten aus dem einer unbegrenzten Flüssigkeit, in welcher sich zwei kleine Kugeln befinden, das Drahtende und sein Bild, während die Platte die Symmetrieebene repräsentirt. Ist l der Abstand des Drahtendes von der Platte, also $2l$ der Abstand der beiden gedachten Kugeln, so ist das Potential bei Eintritt des Stromes I in einem Punkte der Flüssigkeit in der Höhe z über der Platte ausdrückbar durch seine reciproken Abstände von den beiden Kugeln, also

$$P = \frac{I}{4\pi\lambda}\left(\frac{1}{\sqrt{(l+z)^2+r^2}} - \frac{1}{\sqrt{(l-z)^2+r^2}}\right).$$

Differenzirt man dies nach z und setzt in dem Resultat $z = 0$, so erhält man für die Stromstärke in einem Plattenpunkte:

allgemein: $$i = \frac{I}{2\pi\lambda}\frac{l}{(l^2+r^2)^{3/2}},$$

speciell für grössere r: $$i = \frac{I}{2\pi\lambda}\frac{l}{r^3}.$$

Dies ist, wie gesagt, der Grenzfall für grosse Höhe der Flüssigkeit; der andere Grenzfall ist der, wo das Drahtende in der Oberfläche der Flüssigkeit liegt, für ihn wird, wenn c und C Constanten sind:

$$i = cC^{-(z/l)}.$$

BEETZ[2]) hat diese beiden Formeln in der Weise geprüft, dass er den innersten Ring ausmaass, die übrigen hiernach berechnete und mit den ebenfalls ausgemessenen verglich, wobei er jedoch nur eine ziemlich unvollkommene Uebereinstimmung erhielt. Die beiden wesentlichen Gründe hierfür sind die Unrichtigkeit der Voraussetzung, dass das Potential in der Grenzfläche constant sei und die Nichtberücksichtigung der an der Metallplatte auftretenden Polarisation. In den neueren Untersuchungen von WILD,[3]) H. WEBER,[4]) HEINE,[5]) DITSCHEINER,[6]) VOIGT (s. w. u.) u. A. ist die Theorie nach diesen beiden Richtungen hin verallgemeinert worden.

GUÉBHARD'sche Ringe. Das Interesse an dieser Frage wurde von neuem angeregt durch Versuche von grosser Eleganz, welche GUEBHARD[7]) anstellte und durch die Ansicht, welche er an sie knüpfte. Eine horizontale Metallplatte, z. B. von versilbertem Kupfer, bildet den Boden eines Gefässes, dessen Mantel aus nichtleitender Substanz besteht und mit Wachs oder Guttapercha am Rande der

[1]) RIEMANN, POGG. Ann. 95, pag. 130. 1855.

[2]) BEETZ, POGG. Ann. 71, pag. 79. 1847; 97, pag. 22. 1856.

[3]) WILD, N. Denkschr. Schweiz. nat. Ges. 15, Nr. 7. 1857.

[4]) H. WEBER, CRELLE's J. 75, pag. 75. 1873.

[5]) HEINE, CRELLES' J. 79, pag. 1. 1875.

[6]) DITSCHEINER, Wien. Ber. (2) 78, pag. 93. 1878.

[7]) GUÉBHARD, Compt. rend. 90, pag. 984. 1880. — 93, pag. 403 und 582. 1881. — Journ. de Phys. (2) 1, pag. 205. 1882. — 2, pag. 87. 1883. — 2, pag. 335. 1883 (Referat über Untersuchungen von VOLTERRA). — Compt. rend. 96, pag. 1424. 1883.

Platte befestigt ist; eine Metallsalzlösung (Mischung von essigsaurem Kupfer und Blei) wird hineingegossen, in sie tauchen mehr oder weniger Drähte von gradliniger cylindrischer Form hinab. Es entstehen Curven, welche den Niveaulinien der betreffenden ebenen Strömung entsprechen sollen und durch welche GUEBHARD in den That eine sehr grosse Anzahl der oben (pag. 194 u. ff.) erwähnten, berechneten oder galvanometrisch abgeleiteten Niveaulinien realisirt zu haben meint. Hierüber hat sich eine lebhafte Controverse zwischen GUEBHARD selbst, H. MEYER,[1]) VOIGT,[2]) MACH,[3]) ELSASS[4]) u. A. entwickelt, als deren Endergebniss, von Einzelheiten abgesehen, folgendes bezeichnet werden kann: Die GUEBHARD-schen Curven beziehen sich im Princip nicht auf ebene Strömung, sondern auf Strömung im Raume; sie sind ferner im Princip nicht Niveaulinien, sondern Curven gleicher Stromdichte; sie sind also, um beides zusammenzufassen, principiell von den NOBILI'schen Ringen nicht verschieden, und es ist insbesondere VOIGT gelungen, auf dieser Grundlage ihre Theorien ausführlich zu entwickeln und durch Versuche zu bestätigen. Andererseits aber haben die GUEBHARD'schen Curven thatsächlich mit den Niveaulinien für ebene Platten oft eine grosse Aehnlichkeit und sie können daher in solchen Fällen mit der entsprechenden Vorsicht zur Gewinnung eines anschaulichen Bildes der ebenen Stromvertheilung dienen.

F. AUERBACH.

Strommessung.

Uebersicht. Die Zahl der im Principe oder in der Ausführung verschiedenartigen Apparate, welche man im Laufe dieses Jahrhunderts zum Zwecke der Messung elektrischer Ströme construirt hat, ist so gross, dass es einerseits erforderlich ist, sie in gewisse Gruppen zu ordnen, andererseits aber genügen muss, innerhalb jeder Gruppe, abgesehen von den allgemeinen über sie zu machenden Bemerkungen, nur einige oder einen charakteristischen Vertreter aufzuführen.

Um Ströme zu messen, bedient man sich irgend einer Wirkung derselben; so zahlreich also die letzteren sind, so zahlreich sind auch die Methoden der Strommessung. Indessen scheiden einige Stromwirkungen für die meisten Zwecke sofort aus, da sie nicht zu hinreichender Genauigkeit der Messung führen würden, und es bleiben dann im wesentlichen nur drei, nämlich die elektromagnetischen, die elektrodynamischen und die elektrochemischen. Innerhalb der beiden ersten Wirkungen erhält man wiederum verschiedene Methoden, je nach der Art der Messung. Man kann nämlich entweder die Wirkung thatsächlich eintreten lassen und, meist in Gestalt einer Winkelablenknng, messen; oder man kann die Wirkung äquilibriren, d. h. wägen, und zwar, gerade wie bei den gewöhnlichen Waagen, entweder durch Gewichte oder durch Federkraft. Auf diese Weise erhält man die Gruppen der Elektromagnetometer (Bussolen, Galvanometer u. s. w.), der Elektrodynamometer, der elektromagnetischen, der elektrodynamischen Waagen und der Federapparate. Ist der Gegen-

---

[1]) H. MEYER, Gött. Nachr. 1882, pag. 666. — WIED. Ann. 18, pag. 136. 1883.

[2]) VOIGT, WIED. Ann. 17, pag. 257. 1882. — 19, pag. 183. 1883.

[3]) MACH, WIED. Ann. 17, pag. 858. 1882.

[4]) ELSASS, WIED. Ann. 29, pag. 331. 1886. — 30, pag. 620. 1887.

satz zwischen den elektromagnetischen und den elektrodynamischen Apparaten schon aus theoretischen Gesichtspunkten kein schroffer, da doch die Wirkung zwischen Stromkreis und Stromkreis derjenigen zwischen Stromkreis und Magnet ganz analog ist, so wird auch der praktische Unterschied, der in der Anwendung auf die Messung von constanten und von Wechselströmen gipfelt, neuerdings durch den Umstand verwischt, dass gerade einer der vorzüglichsten Apparate für letzteren Zweck kein elektrodynamischer, sondern ein elektromagnetischer ist, den Namen Dynamometer, den er führt, also nicht hiervon, sondern nur von der Messung einer Energie, also des Quadrates der Stromstärke herleiten kann. Dasjenige Element, dessen Drehung gemessen wird, ist bei den Galvanometern meist der Magnet, aber auch der umgekehrte Fall ist realisirt worden. Auf eine Wägung, bezw. Volumenmessung laufen endlich auch die elektrochemischen Apparate, die sogen. Voltameter, hinaus. Auf die Methoden und Apparate, denen andere Gedanken zu Grunde liegen, soll, wie gesagt, ihrer begrenzten Bedeutung halber nur ganz kurz eingegangen werden (s. am Schlusse des Art.)

Es war bisher von Strommessung schlechthin die Rede. In erster und wesentlicher Reihe handelt es sich dabei um die Messung der Intensität der Ströme, aber es kommen auch noch andere Aufgaben in Betracht, insbesondere die Registrirung von Strömen ihrer Richtung und Stärke nach, die Prüfung ihrer Constanz, die Messung ihres Verbrauchs an Elektricität in bestimmter Zeit (Elektricitätszähler), die Messung der Zeitdauer kurzdauernder Ströme, sowie der Zeitdauer irgend welcher, auch nicht elektrischer, rascher Vorgänge mittelst Galvanometern, Messung von Widerständen (s. hierüber im nächsten Artikel), Vergleichung und Messung von elektromotorischen Kräften (s. den vorigen Artikel) u. s. w.

Tangentenbussole.

Der Begriff der Tangentenbussole ist in der Litteratur ziemlich schwankend und von den übrigen Galvanometern nicht streng geschieden. Bald erklärt man die Existenz einer einzigen Kreiswindung, bald die Berechenbarkeit der Windungsfläche, bald die Giltigkeit des Tangentengesetzes für das Charakteristische, ohne dass irgend eine dieser Definitionen durchaus stichhaltig wäre. Man kann höchstens sagen: Eine Tangentenbussole ist ein Strommesser, der aus einem frei drehbaren Magneten und einer oder einigen ihn in weiterem Abstande umgebenden Drahtwindungen besteht. Der Erste, der eine Tangentenbussole construirte, war POUILLET.[1])

Theorie. Auszugehen ist von der Wirkung eines linearen und ebenen, aber beliebig geformten Stromes, dessen Ebene in den Meridian fällt, auf eine Magnetnadel, die ausserdem der Wirkung des Erdmagnetismus unterliegt. Am einfachsten gestaltet sich diese Wirkung in einem gleichförmigen magnetischen Felde (s. w. u.), oder wenn die Magnetnadel unendlich klein ist; es kommt dann ausschliesslich ein Kräftepaar in Betracht. Ist H die Horizontalcomponente des Erdmagnetismus oder des magnetischen Feldes überhaupt, i die Stromstärke und c ein Factor, so ist die ganze Kraft $\sqrt{H^2 + c^2 i^2}$, und ihre Richtung bildet mit dem magnettischen Meridian einen Winkel φ, für den $tang\, \varphi = ci/H$ ist; man hat also für die Stromstärke:

$$i = \frac{H}{c} \, tang\, \varphi, \qquad (1)$$

[1]) POUILLET, Compt. rend. 4, pag. 267. 1837. — POGG. Ann. 42, pag. 283.

in Worten: Die Stromstärke ist bei constantem Erdmagnetismus und constantem c, d. h. einem und demselben Instrument, der Tangente des Ablenkungswinkels der Nadel proportional.

Die gedachten Bedingungen sind aber nie streng und oft auch nicht annähernd erfüllt; man muss daher allgemein die Wirkung eines Stromes auf eine Magnetnadel ins Auge fassen. In Integralform kann man sie für beliebige Form der Stromkurve aufstellen, hier sei die am meisten vorkommende Kreisform angenommen. Die Wirkung eines Kreisstromes kann bekanntlich derjenigen einer magnetischen Doppelschicht gleichgesetzt und diese wieder durch Differentiation aus derjenigen einer einfachen magnetischen Schicht hergeleitet werden.

Es sei a der Radius des Kreises, x der Abstand der Nadelmitte von der Stromebene, dann ist das Potential der Schicht auf einen Pol von der Stärke 1 auf der Axe

$$P_0 = 2\pi(\sqrt{a^2+x^2}-x) = 2\pi(u-x),$$

wenn u der Abstand der Nadelmitte von einem Punkte der Kreislinie ist. Das Potential der Schicht auf einen Punkt, der nicht in der Axe liegt, sondern den Abstand y von ihr hat, kann man nach steigenden, und zwar der Symmetrie halber, ausschliesslich geraden Potenzen von y entwickeln und erhält

$$P = 2\pi(f_0 + f_1 y^2 + f_2 y^4 + \ldots),$$

wo die Coëfficienten f Functionen von x sind. Das Potential der magnetischen Doppelschicht wird hiernach, wenn die f' die Ableitungen der f sind:

$$V = -2\pi(f_0' + f_1' y^2 + f_2' y^4 + \ldots),$$

und durch nochmalige Differentiation nach x resp. y die Componenten der Stromwirkung:

$$X = -\frac{\partial V}{\partial x} = 2\pi(f_0'' + f_1'' y^2 + f_2'' y^4 + \ldots)$$

$$Y = -\frac{\partial V}{\partial y} = 4\pi y(f_1' + 2f_2' y^2 + 3f_3' y^4 + \ldots).$$

Nun besteht die Magnetnadel aus zwei gleichen und entgegengesetzten Polen, deren Entfernungen von der Kreisebene $x+\delta$ bezw. $x-\delta$, von der Axe $+y$ bezw. $-y$ sind, und deren Abstand, d. h. die Nadellänge $2l$ sei. Die Kraftcomponenten und das Drehungsmoment sind daher:

$$\xi = X_1 - X_2 \qquad \eta = Y_1 - Y_2,$$
$$D = (X_1 + X_2)y - (Y_1 - Y_2)\delta.$$

Erstere sind meist sehr klein und in der Praxis von geringem Interesse, da sie nur die Wirkung haben, den Faden, an dem die Nadel hängt, etwas abzulenken. Um D zu finden, muss man $X_1\ Y_1\ X_2\ Y_2$ aus X und Y ableiten, indem man nach Potenzen von δ entwickelt; da von X_1 und X_2 nur die Summe, von Y_1 und Y_2 nur die Differenz vorkommt, bleiben dort nur die Glieder mit geraden, hier nur die mit ungeraden Potenzen von δ übrig:

$$X_1 + X_2 = 2\left(X + \frac{\delta^2}{2}\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{\delta^4}{24}\frac{\partial^4 X}{\partial x^4} + \ldots\right)$$

$$Y_1 - Y_2 = 2\delta\left(\frac{\partial Y}{\partial x} + \frac{\delta^2}{6}\frac{\partial^3 Y}{\partial x^3} + \ldots\right).$$

Setzt man nun für X und Y die Werthe ein, berücksichtigt die Recursionsformeln

$$f_0'' = -2^2 f_1 \qquad f_1'' = -4^2 f_2 \qquad f_0''' = -2^2 f_1' \qquad f_1''' = -4^2 f_2'$$

u. s. w., und bricht bei den Gliedern vierter Ordnung ab, so erhält man

$$D = 4\pi y\,[f_0'' + f_1''(y^2 - 4\delta^2) + f_2''(y^4 - 12y^2\delta^2 + 8\delta^4)].$$

In der Praxis sind nicht δ und y die veränderlichen Grössen, sondern der Winkel φ, den die Nadel mit der Kreisebene bildet, und der mit δ und y in der Beziehung

$$\delta = l \sin\varphi \qquad y = l \cos\varphi$$

steht. Ferner folgt aus dem obigen

$$f_0 = u - x = u - x$$

$$f_1 = -\frac{1}{2^2}\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = -\frac{1}{2^2}\frac{a^2}{u^3}$$

$$f_2 = +\frac{1}{(2\cdot 4)^2}\frac{\partial^4 u}{\partial x^4} = \frac{1}{(2\cdot 4)^2}\frac{3a^2(4x^2-a^2)}{u^7}$$

$$f_3 = -\frac{1}{(2\cdot 4\cdot 6)^2}\frac{\partial^6 u}{\partial x^6} = \frac{1}{(2\cdot 4\cdot 6)^2}\frac{3^2 5 a^2(a^4 - 12a^2x^2 + 8x^4)}{u^{11}},$$

woraus sich die Grössen $f_0'' f_1'' f_2''$ durch die Recursionsformeln sofort ergeben. Man erhält also, wenn noch mit der Stromstärke multiplicirt wird:

$$D = 2\pi a^2 i \frac{2l\cos\varphi}{u^3}\Big[1 + \frac{3}{2^2}\frac{a^2-4x^2}{u^2}(1-5\sin^2\varphi)\frac{l^2}{u^2} + \frac{3^2\cdot 5}{(2\cdot 4)^2}\frac{a^4-12a^2x^2+8x^4}{u^4}(1-14\sin^2\varphi+21\sin^4\varphi)\frac{l^4}{u^4}\Big]. \tag{2}$$

Diese Grösse ist dem erdmagnetischen Drehungsmoment, also der Grösse $H\sin\varphi\cdot 2l$ gleichzusetzen. Die Polstärke der Magnetnadel ist gar nicht erst eingeführt bezw. gleich 1 gesetzt worden, da sie sich bei der Gleichsetzung doch fortheben würde; ob man also eine stark oder schwach magnetisirte Nadel anwendet, ist für die Wirkung des Apparates gleichgiltig.

Das erste Glied stellt wieder die Wirkung dar, wie sie in einem gleichförmigen Felde stattfinden würde; es ist also die Constante c in Gleichung (1)

$$c = \frac{2\pi a^2}{u^3} = 2\pi\frac{a^2}{(x^2+a^2)^{3/2}}. \tag{3}$$

Diese Formel gilt mit grosser Annäherung, wenn das zweite Glied des allgemeinen Ausdrucks verschwindet, also in folgenden drei Fällen: 1) für beliebige Ablenkungen φ, wenn l klein gegen u ist; 2) für beliebige Nadellängen, wenn $1 - 5\sin^2\varphi = 0$ ist, was für $\varphi = 26\tfrac{1}{2}°$ stattfindet; es ist zwar dann noch das dritte Glied vorhanden, dasselbe ist aber, wenn nicht etwa l relativ sehr gross ist ($>\tfrac{1}{4}u$), sehr klein; 3) für beliebige Nadellängen und Ablenkungen, wenn $a = 2x$ ist, d. h. wenn der Abstand der Nadelmitte von der Kreisebene deren halbem Radius gleichkommt, sodass

$$D' = \frac{16\pi i 2l\cos\varphi}{5a\sqrt{5}}\Big[1 - \frac{54}{125}(1-14\sin^2\varphi+21\sin^4\varphi)\frac{l^4}{a^4}\Big] \tag{4}$$

wird; auch hier ist das dritte Glied meist sehr klein. Somit erhält man drei Typen von exacten Tangentenbussolen bezw. Methoden ihrer Anwendung, die man überdies natürlich auch noch mit einander combiniren kann.

Liegt der Nadelmittelpunkt in der Stromebene, so ist $x = 0$ und $u = a$, also wird

$$D_0 = \frac{2\pi}{a}2l\cos\varphi\Big[1+\frac{3}{2^2}(1-5\sin^2\varphi)\frac{l^2}{a^2}+\frac{3^2\cdot 5}{(2\cdot 4)^2}(1-14\sin^2\varphi+21\sin^4\varphi)\frac{l^4}{a^4}\Big], \tag{5}$$

$$c = \frac{2\pi}{a}. \tag{6}$$

Sind statt einer einzigen Windung deren mehrere vorhanden, so darf man in dem zweiten und dritten Gliede meist einfach den Mittelwerth von x und u einführen, vor der Klammer und ebenso in dem Ausdrucke für c hat man mit der Zahl n der Windungen zu multipliciren, darf an dieser Stelle aber streng

nicht mehr unter a den Mittelwerth aller a, sondern muss hierunter einen auf andere (elektromagnetische) Art aus den einzelnen a berechneten Werth verstehen — eine Betrachtung, welche wichtiger ist für die eigentlichen Galvanometer. Um den Fall 3) der obigen Typen zu realisiren, muss man, da dieser ein gewisses Verhältniss von x und a voraussetzt, die Windungen auf einem Stück einer Kegelfläche anordnen, deren Spitze in dem Nadelmittelpunkte liegt.

Bezeichnungen. Die Grösse c heisst häufig die galvanometrische Constante der Windungen (MAXWELL, El. u. Magn. 2, pag. 439 nennt sie »Hauptconstante«), in einfacher Beziehung zu ihr steht die sogen. Windungsfläche (Summe der von allen Windungen eingeschlossenen ebenen Flächen), ferner ist das Verhältniss der Horizontalcomponente des Erdmagnetismus zur Galvanometer-Constante, also der Factor von $tang\,\varphi$ in der Gleichung (1) für i der Reductionsfaktor des Instrumentes; man kann ihn entweder durch Ausmessung der Windungen oder durch Vergleichung mit der durch einen Strom bekannter Intensität erzeugten Ablenkung bestimmen. Die Angaben zweier Tangentenbussolen, deren Reductionsfaktoren man kennt, werden dadurch absolute; aber auch die exakte Vergleichbarkeit der mit einer und derselben Bussole erhaltenen Werthe ist an die jedesmalige Bestimmung des Faktors geknüpft, weil H, das in dem Ausdrucke vorkommt, mit der Zeit und dem Orte sich verändert, und weil die Temperatur und andere Umstände auf die Dimensionen des Apparates Einfluss haben. Für die Vergleichung der Angaben zweier Bussolen, die in rascher Folge benutzt werden, genügt es denselben Strom durch beide zu schicken und die Ablenkungen zu vergleichen. Von Wichtigkeit ist noch die Empfindlichkeit, wobei jedoch zu bemerken ist, dass hierunter sehr verschiedene Begriffe verstanden werden, deren Zusammenhang nur ein indirekter ist. Entweder man versteht darunter die Wirkung für die Einheit der Stromstärke, oder man fasst die Differentialquotienten von Ursache und Wirkung ins Auge und nennt das Verhältniss, in welchem die Veränderung der beobachteten Grösse, also von φ, zur Aenderung von i steht, die Empfindlichkeit; die absolute Empfindlichkeit in diesem Sinne ist dann:

$$E_a = \frac{d\varphi}{di} = \frac{c}{H} \cos^2\varphi, \tag{7}$$

die relative Empfindlichkeit ist

$$E_r = \frac{d\varphi}{di/i} = \frac{1}{2} \sin 2\varphi\,^{1)}. \tag{8}$$

Die absolute Empfindlichkeit ist also am grössten für kleine Ablenkungen, die relative, auf die es meist ankommt, für Ablenkungen von 45°; man muss es also durch Wahl des Instrumentes sowie der Widerstände, Stromstärken u. s. w. einzurichten suchen, dass die Ablenkung zwischen 40 und 50° beträgt, was sich freilich mit der für das Tangentengesetz günstigen Forderung von 26° nicht ganz verträgt (eventuell kann man einen Mittelweg einschlagen). Ausserdem hängt die absolute Empfindlichkeit von der galvanometrischen Constante ab, die relative dagegen nicht.

Gewöhnliche Tangentenbussole. Die Magnetnadel schwebt entweder auf einer feinen Spitze oder hängt an einem möglichst torsionsfreien Faden (Cocon); da sie recht kurz sein soll, bringt man, um sie behufs feinerer Einstellung zu verlängern, Fäden aus unmagnetischem Material, z. B. Glas, an ihren

[1]) MASCART u. JOUBERT, El. u. Magn. 2, pag. 195 u. 200. 1888.



Enden an.[1]) Die Kreistheilung, über der die Nadel schwebt, muss von spiegelnder Natur sein, damit man sich beim Ablesen von parallaktischen Fehlern frei halten könne. Ausserdem muss man, um etwaige Fehler der Kreistheilung zu eliminiren, beide Nadelenden ablesen. Endlich hat man sich zu überzeugen, ob die Ebene des Kupferringes mit dem magnetischen Meridian zusammenfällt, da, wenn sie mit ihm einen Winkel δ bildet, nicht mehr das Tangentengesetz, sondern die verwickeltere Formel

$$i = \frac{H}{c} \frac{\sin\varphi}{\cos(\varphi + \delta)} \tag{9}$$

gilt. Man eliminirt diesen Fehler, indem man einen Commutator einschaltet, durch Umkehrung des Stroms die Ablenkung umkehrt und aus beiden Ablenkungen das Mittel nimmt; im Ganzen ist also jede Zahl das Mittel aus 4 Ablesungen. Ueber die Spiegelablesung und die Ableitung der abgelenkten Ruhelagen aus Umkehrpunkten s. w. u. Die Stromstärke in Ampère ist, wenn n Windungen, in deren Ebene die Nadel liegt, vorhanden sind, und die Nadel klein gegen die Radien a der Windungen ist ($a > 12l$):

$$i = 10 \cdot \frac{1}{2\pi} \frac{H}{\sum \frac{1}{a_n}} \operatorname{tang}\varphi,$$

oder wenn a der mittlere Radius ist (genauer derjenige Werth a, für den $\frac{1}{a}$ der Mittelwerth aller Grössen $\frac{1}{a_n}$ ist):

$$i = 1{\cdot}592 H \cdot \frac{a}{n} \cdot \operatorname{tang}\varphi. \tag{10}$$

Liegen die Windungen nicht sämmtlich in einer Ebene, sondern zum Theil neben einander, so muss man behufs strenger Rechnung u einführen, den Mittelwerth von $a^2 : u^3$ (vergl. Gleichung 2) bilden und dessen reciproken Werth an die Stelle von a in Gleichung (10) setzen. Näherungsweise kann man den Mittelwerth a aus der Gesammtlänge L des Drahtes (falls diese von der Herstellung des Apparates her bekannt ist) nach der Formel $a = l/(2n\pi)$ bestimmen; für ganz rohe Messungen auch als Mittel des innersten und äussersten Radius.

Ist die Nadellänge $2l$ kleiner als $\frac{1}{20}$ des Durchmessers, so übersteigt der Fehler nie $\frac{1}{2}$ Proc., ist sie kleiner als $\frac{1}{12}$, so kann er schon bis $1\frac{3}{8}$ gehen; ist sie noch beträchtlicher, so kann man nach F. KOHLRAUSCH[2]) dennoch die obige Formel anwenden, wenn man 1) den Faktor 1·592 um $0{\cdot}21 \cdot (2l)^2/a^2$ verkleinert und 2) den abgelesenen Winkel um folgende Correctionsbeträge vergrössert:

φ	$a : l$					
	12	10	8	6	5	4
10°	0·01°	0·01°	0·02°	0·03°	0·04°	0·06°
20°	0·04°	0·06°	0·09°	0·17°	0·24°	0·38°
30°	0·11°	0·16°	0·25°	0·44°	0·64°	0·94°
40°	0·21°	0·30°	0·47°	0·83°	1·20°	1·88°
50°	0·30°	0·43°	0·67°	1·19°	1·72°	2·69°
60°	0·34°	0·49°	0·77°	1·36°	1·96°	3·06°
70°	0·29°	0·42°	0·66°	1·17°	1·68°	2·63°
80°	0·17°	0·25°	0.39°	0·69°	1·00°	1·56°

[1]) JOULE, Rep. Brit. Ass. 1843. Scient. Pap. I, 404. Die Glasfäden sorgen durch ihre Reibung an der Luft zugleich für die Dämpfung der Schwingungen.

[2]) F. KOHLRAUSCH, Elektr. Zeitschr. 1884, pag. 15.

Der Einfluss der Klammergrösse in (4) ist damit meist in genügender Weise zum Ausdrucke gebracht. Jedoch ist zu bemerken, dass hier wie in allen obigen Formeln $2l$ streng genommen den Polabstand, nicht die Länge der Nadel bedeutet — man kann es ihre reducirte Länge nennen und aus der wahren durch Abzug von rund $\frac{1}{6}$ erhalten.

Hat man n Windungen vom mittleren Radius a, rechteckigem Axenschnitt (Schnitt einer die ideale Axe enthaltenden Ebene mit dem Windungsraum) von der axialen Kante b, der radialen c, so wird

$$i = 1{\cdot}592 H \frac{a}{n}\left(1 + \frac{1}{8}\frac{b^2}{a^2} - \frac{1}{12}\frac{c^2}{a^2} - \frac{3}{16}\frac{(2l)^2}{a^2}\right)\left(1 + \frac{15}{16}\frac{(2l)^2}{a^2} \sin^2\varphi\right) tang\,\varphi.$$

Ist die Torsion des Aufhängefadens nicht zu vernachlässigen, so muss man das Verhältniss ihres Drehungsmomentes zu dem des Erdmagnetismus, das sogen. Torsionsverhältniss ε einführen; im allgemeinen kann man dasselbe nur durch einige Versuche bestimmen, bei denen man das obere Fadenende mittelst einer getheilten Trommel um verschiedene Beträge dreht; ist aber die ursprüngliche Stellung des Fadens torsionsfrei, so braucht man, falls die Torsion klein ist, nur um einen einzigen Winkel θ zu drehen, die Ablenkung β zu beobachten und $\varepsilon = \beta/\theta$ zu setzen — ein Verfahren, das man, wenn man $\theta = 2\pi$ (oder auch $\theta = \pi$) wählt, auch ohne Trommel ausführen kann, indem man die Nadel mit Hilfe eines nahe gebrachten, geeignet gehaltenen und vorsichtig entfernten Magneten zum ein- oder zweimaligen Umschlagen bringt; vor den eigentlichen elektrischen Messungen muss man sie aber wieder in ihre natürliche Lage zurückführen. Beobachtet man alsdann mit den beiden entgegengesetzten Stromrichtungen die Winkel φ_1 und φ_2, so ist näherungsweise

$$i = \frac{H}{c}\left(tang\,\frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2} + \varepsilon\,\frac{\frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2}}{\cos\frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2}}\right). \tag{11}$$

Den Werth von H kann man näherungsweise aus den erdmagnetischen Tabellen entnehmen; sicherer aber ist es, namentlich wenn die Umgebung des Apparates nicht eisenfrei ist, die Schwingungsdauer einer Magnetnadel an diesem Orte, t_1 und im Freien, t_2 zu bestimmen und den Tabellenwerth von H zu ersetzen durch

$$H\left[1 + \frac{2(t_2 - t_1)}{t_1}\right].$$

Schliesslich ist noch zu bemerken, dass man die störende Mitwirkung der Zuleitungsdrähte und in der Nähe befindlicher Rollen auf die Nadel zu vermeiden hat, was am besten dadurch geschieht, dass man die Zuleitungsdrähte mit einander verflicht (wobei sich die Wirkung zusammenliegender, entgegengesetzter Stromelemente aufhebt) oder den einen in der Axe des in Röhrenform angewandten andern führt, und dass man die gedachten Rollen in Richtungen aufstellt, bei denen die Stromebenen auf der Meridianrichtung senkrecht stehen, es sei denn, dass sie schon wirkungsfrei (z. B. bifilar) gewickelt sind.

Tangentenbussolen von Gaugain und Helmholtz.[1]) Diese Instrumente stellen die Verwirklichung des Typus 3 der obigen Betrachtungen dar. Bei der Gaugain'schen bilden die Windungen einen konischen Ring, die Tangente des halben Winkels der Conicität ist 2, in der Spitze des vervollständigt gedachten Kegels liegt die Nadel. Constructiv einfacher und dem Tangentengesetz noch

[1]) Gaugain, Compt. rend. 36, pag. 191. 1853. — Pogg. Ann. 88, pag. 442; v. Helmholtz, nach Wiedemann, Elektr 3, pag. 250 (nicht veröffentlicht).

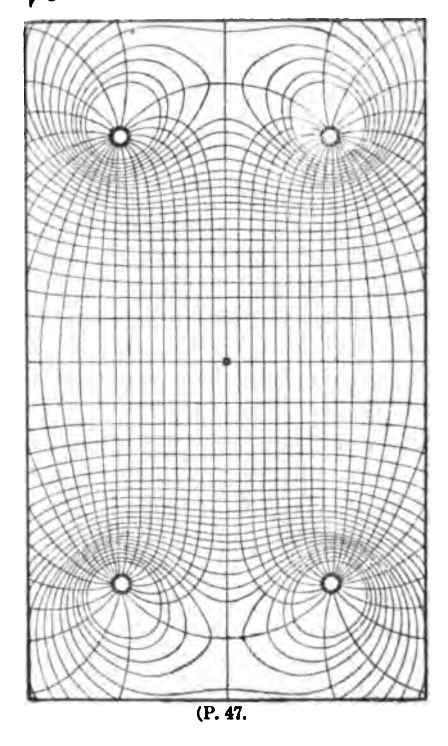
vollkommener gehorchend ist die schon früher von HELMHOLTZ ersonnene und ausgeführte Anordnung, wo zwei parallele Kupferringe im Abstande gleich ihrem Radius einander gegenüberstehen und im Mittelpunkte der Axe die Nadel schwebt. Die Wirkung auf den im Abstande y von der Axe befindlichen Nadelpol ist hier

$$X = \frac{32\pi}{5a\sqrt{5}}\left(1 - \frac{54}{125}\frac{y^4}{a^4}\right),$$

speciell im Mittelpunkt

$$X_0 = \frac{32\pi}{5a\sqrt{5}}.$$

Sind statt der beiden Ringe zwei Spulen von rechteckigem Axenschnitt mit der axialen Kante b, der radialen c vorhanden, so hat man X_0 pro Einheit um $\frac{1}{15}\, b^2/a^2$ zu verkleinern (c fällt heraus), wobei Glieder vierter und höherer Ordnung vernachlässigt sind. Berücksichtigt man noch die vierte Ordnung und macht man $b/c = 1{\cdot}097$, so verschwindet wieder das Glied zweiter Ordnung und X wird wie oben, natürlich von dem hier wie bei X_0 hinzutretenden Faktor n (Windungszahl jeder Spule) abgesehen. Wie gleichförmig in weitem Umkreis des Mittelpunkts das magnetische Feld in dem in Rede stehenden Falle ist, zeigt die beistehende Figur 47.



(F. 47.

Die HELMHOLTZ'sche Anordnung hat noch den Vortheil vor der GAUGAIN'schen, dass eine ungenaue Einstellung der Nadel, d. h. ein Fehler in der Wahl von $x = a/2$, dort nur einen kleinen, hier aber einen sehr grossen Fehler im Resultat bedingt.

Die Stromstärke ist, wenn l höchstens $\frac{1}{4}\, a$ ist, bis auf 1—2 Tausendstel genau

$$i = \frac{7a}{n\pi} H tg\,\varphi \text{ (in Ampère)}$$

(bei HELMHOLTZ n doppelt zu rechnen). Um dies nun bequem rechnen zu können, wird bei der Tangentenbussole von KESSLER[1]) a so gewählt, dass der Faktor von $tang\,\varphi$ gleich 0·1 oder 1 oder 10 u. s. w. wird; um auch die Schwankungen von H berücksichtigen zu können, muss man dann freilich auch x ein wenig verändern.

Auch mehr als zwei, z. B. vier bestimmt angeordnete Drahtkreise können nach der Theorie vortheilhafte Anwendung finden, derart, dass alsdann noch ein weiteres Glied der Reihe fortfällt; ein specieller Fall hiervon ist der dreier Rollen, deren mittelste in der Nadelebene, deren beide andern symmetrisch zu beiden Seiten liegen; die bezüglichen Formeln hat MAXWELL[2]) entwickelt.

[1]) KESSLER, Centralbl. f. El. 1886, pag. 266 u. 626.

[2]) MAXWELL, El. u. Magn. 2, pag. 443.

Tangentenmultiplicator von RIECKE[1]). Unter den zu absoluten Messungen bestimmten empfindlichen Instrumenten ist namentlich der von RIECKE angegebene Apparat hervorzuheben. Das gleichförmige Feld wird hier dadurch erzielt, dass die Windungen die Oberfläche eines Rotationsellipsoids bilden, dessen Rotationsaxe in die magnetische Axe fällt; die magnetische Wirkung auf einen Punkt im Innern ist dann (ebenso wie bei der Hohlkugel) für alle solche Punkte die gleiche, falls nur die Wickelung des Drahtes derart erfolgt, dass auf die Längeneinheit der Axe (nicht der Leitlinie) überall die gleiche Zahl von Windungen entfällt. Das Ellipsoid ist bei RIECKE ein abgeplattetes, besteht aus zwei zusammenschiebbaren Hälften, die Windungen sind in zwei Lagen über einander angeordnet. Wie constant die Empfindlichkeit im ersten der oben angegebenen Sinne ist, zeigt folgende, auf die erste Lage bezügliche Tabelle:

(1) Widerstand	6525	3225	2025	1425	975	675	475
(2) Ablenkung	11°34′	22°36′	33°25′	43°6′	53°45′	63°13′	70°22′
(3) Tangens	0·2047	0·4163	0·6598	0·9358	1·364	1·982	2·805
(1) × (3)	1336	1342	1336	1333	1330	1335	1332

Auf absolutes Maass reducirt wird die Empfindlichkeit 29·25, mit einer maximalen Abweichung von ¼ Proc.; der theoretische Werth der Empfindlichkeit würde 28·67 sein.

Aehnliche Gedanken wie dem RIECKE'schen liegen auch den Apparaten von NERVANDER,[2]) GAIFFE[3]) u. A. zu Grunde.

Tangentenbussolen für starke Ströme. Es handelt sich hier darum, die Wirkung abzuschwächen, damit die Nadel nicht um nahezu 90° abgelenkt werde, wobei (s. o.) die relative Empfindlichkeit ausserordentlich klein sein würde. Man kann diese Absicht, abgesehen von der Vergrösserung des Drahtkreises, die aus Handlichkeitsgründen bald ihr Ende erreicht[4]), in verschiedener Weise ausführen, namentlich durch die folgenden vier Ideen:

1) Man schickt nur einen Zweigstrom durch die Tangentenbussole, indem man von zwei Punkten der Hauptleitung Drähte zu jener führt; beobachtet man jetzt eine gewisse Ablenkung φ, und ist der Widerstand der Ableitung einschliesslich der Bussole m mal so gross wie der Widerstand der Hauptleitung zwischen den beiden gedachten Punkten, so ist $i = (m + 1)\, tang\, \varphi$ mit den etwa noch nöthigen Correctionen. Näheres hierüber sehe man u. A. bei KITTLER.[5])

2) Man entfernt den Drahtkreis sehr weit von der Nadel, etwa indem man in der Axe des ersteren ein Brett aufstellt, auf welchem man die Aufhängevorrichtung mit der Nadel verschiebt; u wird dann sehr gross, also D und somit φ selbst für einen starken Strom noch mässig; man vergleiche hierüber z. B. eine Arbeit von MEYER und AUERBACH.[6]) Ein Instrument dieser Art ist später von EDELMANN[7]) construirt worden.

3) Man neigt die Drahtebene mehr oder weniger gegen die Verticale, sodass ihre Wirkung sich abschwächt. Ist der Neigungswinkel ψ, so ist

[1]) RIECKE, WIED. Ann. 3, pag. 36. — 4, pag. 226. 1878. — Vergl. auch GAIFFE, Compt. rend. 93, pag. 561. 1881.

[2]) NERVANDER, Ann. chim. phys. 45, pag. 160. 1833.

[3]) GAIFFE, Compt. rend. 93, pag. 561. 1881.

[4]) Mit einem Ringe von 40 cm Durchmesser kann man nach F. KOHLRAUSCH (WIED. Ann. 14, pag. 552. 1882) immerhin schon Ströme bis zu 20 Amp. messen.

[5]) KITTLER, Handb. d. Elektrot. 1, pag. 243. — WIED. Ann. 24, pag. 593. 1885.

[6]) MEYER u. AUERBACH, WIED. Ann. 8, pag. 494. 1879.

[7]) EDELMANN, Centralbl. f. El. 1887, pag. 86.

$$i = 1{\cdot}592\,a H \frac{tang\,\varphi}{cos\,\psi}.$$

Man hat es dabei in der Gewalt, je nach der Stärke des Stromes ψ ungefähr so zu wählen, dass φ zwischen 40 und 50°, also in den Bereich der grössten Empfindlichkeit fällt. Man kann sogar noch weiter gehen, geradezu den Stromkreis so einstellen, dass die Nadel genau auf 45° steht, und hat dann, da $tang\,\varphi = 1$, einfach:

$$i = \frac{10\,aH}{2\pi} \cdot \frac{1}{cos\,\psi} = 1{\cdot}592\,a H sec\,\psi.$$

In diesem Sinne bezeichnet OBACH[1]), vor dem jedoch TROWBRIDGE die Priorität der Construction besitzt, einen derartigen, von ihm construirten Apparat als Cosinusbussole oder Sekantenbussole — ein Apparat, der jedoch mit einem sehr exact getheilten Verticalkreis ausgerüstet sein muss. Man kann auch ψ so wählen, dass der Factor von $tang\,\varphi$ eine runde Zahl wird; ist z. B. $a = 20\,cm$ und $H = 0{\cdot}197$, so wird für

$$\begin{array}{llllll} \psi = & 37^\circ 40' & 51^\circ 10' & 58^\circ 30' & 65^\circ 15' & 71^\circ 45' \\ i = & 8 & 10 & 12 & 15 & 20 \times tang\,\varphi. \end{array}$$

4. Man ordnet zwei Kupferringe concentrisch mit einander an und lässt den Strom in entgegengesetztem Sinne durch beide fliessen, das Drehungsmoment ist dann nur die Differenz der beiden einzelnen. Schwebt die Nadel in der gemeinsamen Ebene der beiden Ringe und sind a_1 und a_2 die beiden Radien, a_0 ihr Mittelwerth, so ist

$$i = 1{\cdot}592\,H \frac{a_1 a_2}{a_2 - a_1}\, tang\,\varphi \left[1 - \frac{3}{16}\left(\frac{2l}{a_0}\right)^2 - \frac{15}{16}\left(\frac{2l}{a_0}\right)^2 sin^2\varphi\right].$$

Ein derartiger Apparat ist von HIMSTEDT[2]) neuerdings vorgeschlagen worden; die am besten aus dem Umfange abzuleitenden Radien waren 23·276 und 27·422 *cm*, die Seiten des reckteckigen Kupferquerschnitts 1 bezw. 0·4 *cm* (Breite bezw. Dicke); als Zuleitungsdrähte wählt man am besten eine Kupferröhre und einen Draht in ihrer Axe. Die Genauigkeit geht unter günstigen Umständen bis auf $\frac{1}{20}$ Proc. Natürlich kann man den Strom auch in gleichem Sinne durch beide Ringe oder auch nur durch einen von ihnen schicken, und auf diese Weise mit einem und demselben Apparate Ströme von 0·1—80 Ampère messen.

5) Eine Verallgemeinerung des HIMSTEDT'schen Apparates stellt die Bussole von OBERBECK[3]) dar; die Nadel ist hier seitwärts in gewisser Entfernung vom Mittelpunkte der Ringe aufgestellt. Offenbar giebt es hier einen gewissen neutralen Punkt, wo die beiden, entgegengesetzt durchflossenen Ringe überhaupt nicht auf die Nadel wirken; denn, wenn die Nadel in ihrer Ebene liegt ($x = 0$), wirkt nach den Gleichungen (2) und (3) der innere Kreis, bei grosser Entfernung der äussere stärker; Gleichheit tritt ein für

$$\frac{a_1^2}{(x^2 + a_1^2)^{2/3}} = \frac{a_2^2}{(x^2 + a_2^2)^{2/3}},$$

also

$$x = -\frac{\sqrt{a_1 a_2}}{\sqrt{\sqrt[3]{\frac{a_1}{a_2}} + \sqrt[3]{\frac{a_2}{a_1}}}}.$$

---

1) OBACH, Centralbl. f. Elektrot. 1, pag. 4. — 2, pag. 131. — Phil. Mag. (5) 16, pag. 77. 1883.

2) HIMSTEDT, WIED. Ann. 41, pag. 870. 1890. — Vergl. übrigens auch BRACKET, Sill. J. (3) 21, pag. 395. 1881.

3) OBERBECK, WIED. Ann. 42, pag. 502. 1891.

Am einfachsten und übersichtlichsten ist es wohl, x in Vielfachen des einen Radius auszudrücken[1]), wobei, wie man sieht und auch erwarten konnte, nur das Verhältniss beider Radien $a_2 : a_1 = v$ auftritt, nämlich:

$$\frac{x}{a_1} = \frac{\sqrt{v}}{\sqrt{\sqrt{v} + \sqrt[3]{\frac{1}{v}}}}.$$

Beispielsweise wird für

$v =$ 1·1	1·2	1·3	1·5	2	3
$x/a_1 =$ 0·74	0·77	0·80	0·86	0·99	1·18.

Man kann hiernach für jede derartige Differential-Tangentenbussole die Stelle völliger Unempfindlichkeit ermitteln und, indem man die Ringe dieser Stelle mehr oder weniger nahe bringt, jeden Grad von Empfindlichkeit erzielen; für nicht genügend kleine Nadellänge muss man dann wieder wie oben eine Correction anbringen. Die relative Empfindlichkeit, d. h. Genauigkeit der Methode ist freilich, wie man leicht einsieht, eine beschränkte.

6) HIPP'sche Bussole[2]). Der Strom wird unterhalb der Nadel einmal hin- und hergeführt, sodass nur die Differenz der Wirkungen zur Geltung kommt, als Leiter dient ein Kupferband, dessen beide Lagen durch ein Kartenblatt isolirt sind. Das Ganze ist in eine Dose eingeschlossen, an deren Oberseite ein Zeiger auf einer empirisch graduirten Skala spielt, der Apparat kann also in der Tasche transportirt und überall leicht eingeschaltet werden.

Endlich sei auf eine Reihe von SCHILLING[3]) angegebener und auf der geeigneten Aufstellung von Magneten beruhender Magneten hingewiesen, welche bezwecken, homogene Magnetfelder für die Messung starker Ströme herzustellen.

Sinusbussole.

Auch dieser, der Tangentenbussole nahe verwandte Apparat, rührt von POUILLET[4]) her, hat aber erst durch die von POGGENDORFF angebrachten Verbesserungen seine jetzige Gestalt erhalten. Die einzige wesentliche, der Sinusbussole charakteristische Abweichung von der Tangentenbussole ist die Drehbarkeit des Apparats um eine verticale Axe und die Ausrüstung mit einem horizontalen Theilkreise, an welchem diese Drehung abgelesen werden kann. Die Nadel, welche anfangs mit der Drahtebene im Meridiane stand, erfährt eine gewisse Ablenkung φ, wenn der Strom hindurchgeleitet wird, und in dieser Stellung ist $\cos\varphi$ das Maass des vom Strome ausgeübten Drehungsmomentes. Dreht man nun den Ring nach, so wird φ kleiner, $\cos\varphi$ grösser, die Nadel dreht sich weiter, aber immer langsamer, und unter Umständen wird es möglich sein, mit dem Ringe die Nadel einzuholen; alsdann ist, wenn der betreffende Drehungswinkel des Ringes α ist:

$$i = \frac{H}{c} \sin\alpha. \tag{12}$$

Wie man sieht, ist der Winkel α grösser als φ, und zwar derart, dass der $\sin\alpha$ dem $\tang\varphi$ entspricht, daher der Name des Instruments. Man sieht aber zugleich, dass die Messung nicht immer möglich sein wird, nämlich nicht für

[1]) OBERBECK selbst wählt eine etwas andere, aber, wie es scheint, verwickeltere Darstellung.

[2]) Vergl. HAGENBACH, Z. f. angew. El. 1880. — Aehnlich auch TERQUEM und DAMIEN, Compt. rend. 94, pag. 523. 1882.

[3]) SCHILLING, Wien. Ber. (2) 92, pag. 1079. 1885.

[4]) POUILLET, a. a. O.

Ströme, die stärker sind als H/c. Diese Beschränkung fällt jedoch fort, wenn man den Anfangswinkel zwischen Nadel und Drahtring nicht gleich null, sondern gleich δ wählt und diesen Winkel auch nach der Ablenkung stets wiederherstellt; es ist dann

$$i = \frac{H}{c \cos \delta} \sin \alpha. \tag{13}$$

Macht man also δ recht gross, so kann man auch ohne Anwendung von Verzweigungen starke Ströme messen. Der grosse Vorzug der Sinusbussole, mit der allerdings mühsamer zu arbeiten ist, vor der Tangentenbussole ist die genaue Giltigkeit ihrer Formel, unabhängig von der Nadellänge u. s. w. Man kann sie daher zur Graduirung von andern Strommessern benutzen. Die absolute resp. relative Empfindlichkeit ist

$$E_a = \frac{c \cos \delta}{H} \cdot \frac{1}{\cos \alpha} \qquad E_r = \tan g\, \alpha.$$

Je grösser also α ist, desto grösser sind beide Werthe.

Natürlich kann man die Tangentenbussole constructiv so einrichten, dass sie auch als Sinusbussole dienen kann, ein eigens zu diesem doppelten Zwecke gebautes Instrument ist die Sinustangentenbussole von SIEMENS und HALSKE; die Theilkreise für die Nadel und für den Drahtring liegen hier concentrisch, getrennt durch eine Platte, durch welche der Drahtring hindurchgeführt ist; die nach Wunsch einzusetzenden Nadeln, eine kurze für die Tangenten-, eine lange für die Sinusmessungen, tragen zur Erleichterung der Ablesung (der Drahtring wird hier leicht hinderlich) senkrecht zu ihren Axen gestellte lange Aluminiumzeiger. Das ganze Instrument ist sehr standhaft und daher auch für den Transport geeignet. Auch das SIEMENS'sche Universal-Galvanometer kann als Sinusbussole benutzt werden. Bei beiden Apparaten muss man, wenn stärkere Ströme in Betracht kommen, Widerstände (die den Apparaten beigefügt sind) einschalten oder Verzweigung vornehmen.

Torsionsbussole. Der Sinusbussole ist die Torsionsbussole insofern verwandt, als Nadel und Drahtkreis auch hier stets in die gleiche Stellung zu einander gebracht werden. Es wird aber hier nicht der Drahtkreis nachgedreht, sondern die Nadel zurückgedreht; zu diesem Zwecke ist sie an einem Metalldraht aufgehängt, der, wenn die Nadel in der Anfangslage, also im Meridian sich befindet, im elastischen Gleichgewicht, d. h. torsionsfrei ist. Nach Schluss des Stromes wird die Nadel abgelenkt, der Draht tordirt, und man muss sein oberes Ende um den Winkel α zurückdrehen, damit die Nadel wieder in den Meridian zurückkehre. Um etwa doch anfänglich vorhandene Torsion zu eliminiren, muss man auch bei entgegengesetztem Strome (α') beobachten und hat dann, wenn der Stromkreis mit dem Meridian den festen Winkel δ bildet und m der Magnetismus der Nadel ist (H fällt hier heraus):

$$i = \frac{C}{m \sin \delta} \cdot \frac{\alpha + \alpha'}{2}, \tag{14}$$

speciell, wenn der Ring in dem Meridian steht:

$$i = \frac{C}{m} \cdot \frac{\alpha + \alpha'}{2}.$$

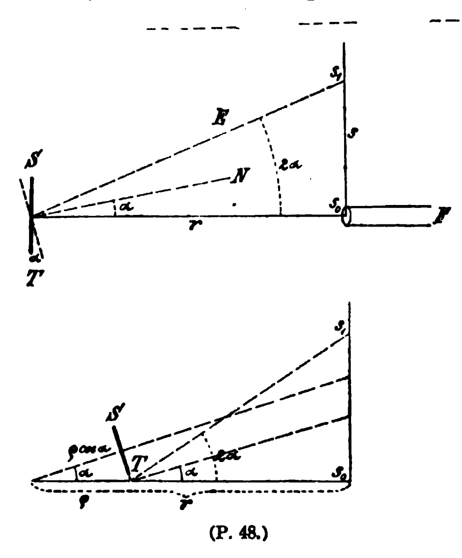
Dass H, die Stärke des magnetischen Feldes, hier nicht vorkommt, macht den Apparat für Messungen in der Nähe von Eisenmassen, elektrischer Maschinen u. s. w. geeignet; dagegen muss die Nadel kräftigen Magnetismus besitzen, und der Factor C muss empirisch, auch wegen der elastischen Veränderungen immer wieder von neuem bestimmt werden. Die absolute Empfindlichkeit ist constant,

die relative gleich dem Torsionswinkel α, also der Stromstärke proportional. SIEMENS hat derartige Instrumente für Ströme bis zu $\frac{1}{4}$ Amp. construiren lassen.

Galvanometer.

Galvanometer sind alle durch kräftige Wirkung ausgezeichneten und darum besonders für schwache Ströme geeigneten Instrumente. Die kräftige Wirkung wird durch Heranbringen der Drahtwindungen dicht an die Nadel, durch die Häufung ihrer Zahl, durch Astasirung u. s. w. erzielt. Aus dem zweitgenannten Grunde werden sie auch Multiplicatoren genannt. Die ersten Galvanometer wurden von SCHWEIGGER[1]) und POGGENDORFF[2]) construirt. Von dem Tangentengesetz weichen sie meist sehr erheblich ab, und sie müssen daher durch Vergleichung mit einem Voltameter, einer Tangentenbussole oder dergl. geaicht werden, wenn sie zu absoluten Strommessungen dienen sollen (s. w. u.) Für kleine Ablenkungen, ungefähr bis 5°, kann man mit den Tangenten rechnen; um so kleine Winkel genau ermitteln zu können, wendet man gewöhnlich Spiegelablesung an. In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle dient jedoch das Galvanometer zu sogen. Nullmethoden oder Differentialmethoden, bei denen, was mit grosser Genauigkeit geschehen kann, aus der Stromlosigkeit des Galvanometers oder aus der Existenz eines sehr schwachen Stromes in ihm auf die Intensitätsverhältnisse anderer Ströme geschlossen wird und damit diese selbst, aber auch eventuell elektromotorische Kräfte, Widerstände u. s. w. gemessen werden. Die Genauigkeit und Bequemlichkeit der Beobachtungen wird dabei durch eine Reihe von Einrichtungen erhöht, die hier zunächst zu besprechen sind.

Spiegelablesung. Die noch heute verbreitetste Form dieser Methode, kleine Winkel zu messen, rührt von POGGENDORFF[1]) her und ist namentlich von GAUSS[2]) in die Praxis eingeführt worden; man vergleiche hierüber auch Bd. I, pag. 82. An der Drehungsaxe des vom Strome abzulenkenden Magneten befindet sich zugleich ein Spiegel, seiner Anfangslage gegenüber, in grösserer Entfernung r, sodass der Beobachter nicht nöthig hat, dem Apparate selbst sich zu nähern, die Mitte einer, meist 1 m langen und in mm getheilten Scale, derart, dass man in einem Fernrohr, dessen Axe durch die Scalenmitte hindurchgeht, bei Einstellung auf den doppelten Abstand $2r$ zwischen ihr und dem Spiegel das Bild der Scalenmitte in der Mitte des Gesichtsfeldes, im Fadenkreuz erblickt, und zu beiden Seiten noch ein Stück von je einigen cm des Scalenbildes, nämlich links ein Stück der rechten, rechts ein Stück der linken Hälfte. Dreht sich jetzt der Spiegel ST (Fig. 48) um den Winkel α, so dreht sich seine Normale N um denselben Winkel mit, und folglich wird jetzt derjenige Strahl E in die Fernrohraxe reflectirt, welcher mit dieser den Winkel



(P. 48.)

[1]) SCHWEIGGER, Allg. Lit.-Z. 1820. SCHWEIGGER's J. 31, pag. 12. 1826.

[2]) POGGENDORFF, GILB. Ann. 67, pag. 422. 1821.

2α bildet; ist also s_1 der Scalentheil, von dem E ausgeht, s_0 der der Fernrohraxe entsprechende Scalentheil, also bei normaler Einstellung 500 (es kann aber selbstverständlich auch auf andere Werthe s_0 eingestellt werden, und es muss dies sogar oft geschehen), endlich $s = s_1 - s_0$ die Scalenablenkung, so ist

$$tang\, 2\alpha = \frac{s_1 - s_0}{r} = \frac{s}{r},$$

also

$$\alpha = \frac{1}{2}\, arctang\, \frac{s_1 - s_0}{r} = \frac{1}{2}\, arctang\, \frac{s}{r},$$

und somit, wenn K die der Abweichung vom Tangentengesetz entsprechende Klammergrösse ist:

$$i = \frac{H}{c}\, tang \left(\frac{1}{2}\, arctang\, \frac{s}{r}\right) \cdot K.$$

Ist, was häufig vorkommt, der Spiegel nicht in, sondern ein wenig (ρ) vor der Axe der Drehung angebracht, so ist r um $\rho \cos \alpha$ oder, da ρ und α beides kleine Grössen sind, um ρ zu verkleinern (vergl. die Figur). Einen weiteren Abzug muss man machen, wenn der Spiegel eine hinten belegte, also auch erst hinten reflectirende Glasplatte ist, oder wenn sich zwischen ihm und dem Fernrohr noch Glasplatten in annähernd querer Lage befinden (z. B. das Schutzglas des Galvanometers); für jeden solchen Fall beträgt dieser Abzug $\delta \cdot (n - 1)/n$, wo δ die Dicke und n der Brechungsindex ist.

Für kleine und selbst noch für schon ziemlich beträchtliche Ausschläge kann man obige Formel vereinfachen. Setzt man

$$i = \frac{1}{2} \frac{H}{c} \frac{s}{r},$$

so macht man,

wenn $s = r/4$ ist, nur einen Fehler von 1 %
„ $s = r/8$ ist, „ „ „ „ ½ %
„ $s = r/16$ ist, „ „ „ „ 1 ‰.

In der Mitte zwischen dieser und der genauen steht die Formel:

$$i = \frac{1}{2} \frac{H}{c} \cdot \frac{s}{r} \left[1 - \left(\frac{s}{2r}\right)^2\right].$$

Noch sei folgendes bemerkt: Der Werth eines Skalentheils in Bogenminuten ist $103132/r$, also

für $r =$	500	750	1000	1500	2000
1 Scalentheil =	2063	1375	1031	687·5	515·7 Minuten.

Ein sehr umfangreiches Tabellenwerk zur Ausrechnung von Spiegelablesungen hat CZERMAK[3] veröffentlicht, kürzere Zusammenstellungen findet man in den praktischen Leitfäden und Hilfsbüchern. — Die Empfindlichkeit, d. h. der kleinste Winkel, den man noch mit der Methode differenziren kann, ist, wenn in der meist üblichen Weise die Scale in der Objectivebene des Fernrohrs aufgestellt wird, von r unabhängig, es hat also keinen Zweck, den Beobachtungstisch in übermässiger Entfernung vom Galvanometer aufzustellen. Unter Umständen, besonders wenn es sich um grosse Ablenkungen handelt, kann man, um die wechselnde Einstellung des Fernrohres zu vermeiden, die Skale kreisbogenförmig gestalten, hat dann aber in der Skalenablenkung nicht $tang\, 2\alpha$, sondern 2α selbst.

---

[1]) POGGENDORFF, POGG. Ann. 7, pag. 121. 1826.

[2]) GAUSS, Gött. Anz. 1833, No. 205—207.

[3]) CZERMAK, Reductionstabellen zur GAUSS-POGGENDORFF'schen Spiegelablesung. Berlin 1890. Daselbst auch eine Einleitung über die Methode selbst.

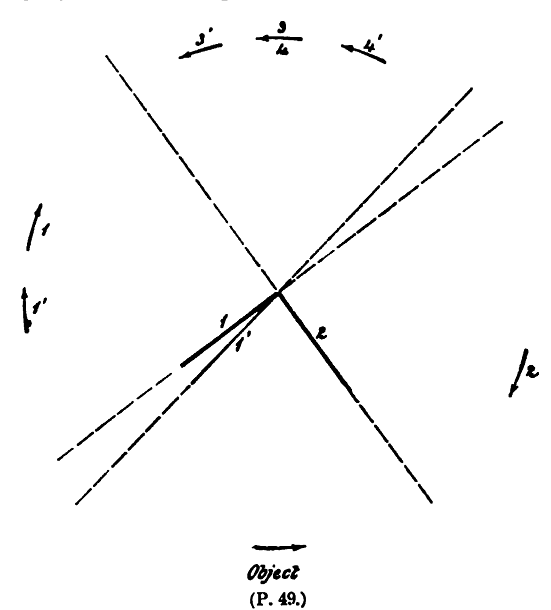
Modification von W. WEBER[1]). Die gewöhnliche Spiegelablesung findet für genauere Messungen eine Schwierigkeit in der Messung von r, die mehr oder weniger unsicher ist. Der Einfluss dieser Unsicherheit wird (ganz analog wie bei der HELMHOLTZ'schen Bussole der GAUGAIN'schen gegenüber) wesentlich herabgemindert, wenn man zwei Spiegel, Rücken gegen Rücken, und entsprechend zwei gegenüberstehende Scalen anwendet; es ist dann, wieder mit Rücksicht auf etwaige Abstände ρ der Spiegel von der Drehungsaxe:

$$tang\, 2\alpha = \frac{(s_1 - s_0) + (s_1' - s_0')}{(r - \rho) + (r' - \rho')} = \frac{s + s'}{(r + r') - (\rho + \rho')};$$

als Spiegel kann man eine auf beiden Seiten versilberte Glasplatte benutzen, ihre Dicke ist dann $\rho + \rho'$, während $r + r'$ der Abstand der beiden Scalen von einander ist, beides also Grössen, die sich sehr genau messen lassen.

Modification mit Concavspiegel. Bequemer als die Anwendung eines ebenen ist oft die eines Concavspiegels; man bringt die Skala entweder in seine Brennebene und stellt das Fernrohr auf unendlich ein, oder man bringt sie in den Krümmungsmittelpunkt und beobachtet ihr mit ihr zusammenfallendes Bild durch ein Mikroskop. Statt des Concavspiegels kann man auch, unter Beibehaltung des Planspiegels, eine Convexlinse, in geringem Abstande vom Spiegel, anwenden. Die Skala muss man in diesen Fällen empirisch graduiren.

Andere Modificationen rühren von DU BOIS[2]) und von PILTSCHIKOFF[3]) her. Bei jener wird zwischen der Skalenmitte und dem drehbaren Spiegel ein fester Spiegel schräg aufgestellt und das von ihm gelieferte Bild seitlich durch ein Fernrohr beobachtet. Bei dieser findet neben dem drehbaren noch ein fester Spiegel Anwendung, der ebenso wie jener von der Grösse des zu benutzenden Skalengebietes sein muss — ein Umstand, aus dem man schon ersieht, dass die Methode für die feinste Ausmessung ganz kleiner Ablenkungen bestimmt ist. Endlich sei noch auf D'ARSONVAL[4]) verwiesen.



(P. 49.)

Spiegelablesungsmethode von L. WEBER[5]) (Winkelspiegel, Figur 49). Zwei einen rechten Winkel mit einander bildende Spiegel entwerfen von einem in dem von ihnen eingeschlossenen Quadranten gelegenen Objekte im gegenüberliegenden Quadranten ein Doppelbild 3, 4, d. h. zwei zusammenfallende Bilder, welche aber sofort auseinander

[1]) W. WEBER und ZÖLLNER, Ber. Sächs. Ges. 1881, pag. 77.
[2]) DU BOIS, WIED. Ann. 38, pag. 494. 1889.
[3]) PILTSCHIKOFF, Journ. de phys. (2) 8, pag. 330. 1889.
[4]) D'ARSONVAL, Séanc. Soc. fr. de phys. 1886, pag. 30 u. 77.
[5]) L. WEBER, Centr. Ztg. f. O. u. Mech. 1889, pag. 173. Schon 1886 bekannt gegeben.

gehen und nach 3′ bez. 4′ fallen, sobald der Winkel sich ändert; der Grad der Auseinanderweichung ist ein sehr feines Maass jener Winkeländerung. Demgemäss stellt man neben dem drehbaren Spiegel und senkrecht zu ihm einen festen Spiegel auf, bringt vor dem Fernrohrobjective, etwas darüber oder darunter einen hellen Spalt an und setzt in das Fernrohr eine Okularskala ein. Sind, wie man durch Anvisiren einer Theilung leicht findet, p Millimeter gleich q Theilen der Ocularskala, ist r der Abstand des Spaltes von der Ecke des Winkelspiegels, und n der Abstand der beiden Spaltbilder in Ocularskalentheilen, so ist die Abweichung des Winkels von 90°, also der Drehungswinkel des Galvanometerspiegels gegeben durch:

$$\sin\alpha = \frac{1}{4}\frac{np}{qr}.$$

Die Methode ist sehr empfindlich und hat noch den besonderen Vortheil, dass kleine Verrückungen von Spalt und Fernrohr gar keinen Einfluss auf das Resultat haben, und dass es im Zusammenhange hiermit selbst bei grossen Entfernungen (r bis zu 13 m) sehr leicht ist, die Einstellung zu machen; insbesondere ist es durchaus nicht erforderlich, dass die Linie nach dem Spalt den Spiegelwinkel halbire. Did einzige Schwierigkeit, nämlich zu entscheiden, ob der Winkel grösser oder kleiner als 90° geworden ist (was den gleichen Effect hat), nach welcher Seite sich also der Galvanometerspiegel gedreht hat, lässt sich durch einen Controllversuch, bei dem der Sinn dieser Drehung bekannt ist, leicht überwinden. Handelt es sich lediglich darum, die Rechtwinkligkeit zu constatiren, also um Nullmethoden, so kann man mit einiger Uebung auch ohne Fernrohr beobachten[1]).

Projection. Der Spiegelablesung als subjectiver steht die Projectionsmethode als objective, für die Demonstration geeignete, gegenüber. Man lässt einfach das Fernrohr fort und lässt das Bild eines von hinten beleuchteten Spaltes seitwärts auf eine Skale fallen. Auch hier kann man unter Umständen mit Vortheil Concavspiegel verwenden.

Astasirung. Da in der Gleichung (1) die zu beobachtende Grösse $tang\varphi$ mit H, der Horizontalcomponente des magnetischen Feldes, multiplicirt ist, so kann man durch Verkleinerung von H den andern Factor vergrössern, also die Empfindlichkeit erhöhen. Hierzu dient das Verfahren der Compensation oder Astasirung der Magnetnadel. Am einfachsten ist es, oberhalb oder unterhalb der Nadel und dieser nicht zu nahe einen Magnetstab[2]) festzulegen, und zwar so, dass sein Mittelpunkt in die Drehaxe fällt und seine Axe einen Winkel δ mit dem magnetischen Meridian bildet; ist dann H_0 der Werth von H ohne den Einfluss des Stabes, h der Einfluss des Stabes, so ist der resultirende Werth von H und sein Winkel α mit dem Meridian

$$H_2 = H_0^2 + h_2 + 2H_0 h\cos\delta$$
$$(H_0 + h\cos\delta)\,tang\,\alpha = h\sin\delta,$$

woraus folgt, dass man, wenn man $\delta = \pi$ wählt, also den Magnetstab mit dem Nordpol nach Norden legt, $H = H_0 - h$ machen, also, wenn h genügend stark ist, auf null reduciren oder gar umkehren kann; im ersteren Falle wird, wie die Annäherung zeigt, $\alpha = \pi/2$, d. h. die Nadel stellt sich senkrecht zum Meridian. Um für H je nach Wunsch einen beliebigen Werth herstellen zu können, bringt

[1]) Ueber die THOMSON'sche Spiegelablesung und ihr Verhältniss zur GAUSS'schen s. u. A. FERRINI, C. Z. f. Opt. u. Mech. 3, pag. 157. 1882.

[2]) Die Idee des compensirenden Magnetstabes rührt von HAUY her, jedoch legte ihn HAUY in dieselbe Horizontalebene mit der Nadel, in ihre nördliche oder südliche Verlängerung.

man den Magnetstab an einer die Drehaxe verlängernden Stange sowohl auf- und abschiebbar als auch drehbar an. Andre Anordnungen des Stabes, z. B. die von DU BOIS-REYMOND[1]) vorgeschlagene, sind weniger in Gebrauch gekommen, können aber, wenn die Construction des Galvanometers die obige nicht zulässt, in Betracht gezogen werden. Dagegen ist es, wo es auf Gleichförmigkeit des Feldes ankommt, angezeigt, den Stab, wenn er oberhalb der Nadel angebracht ist, kreisbogenförmig (in vertikaler Ebene) nach unten zu biegen. Die grosse Empfindlichkeit, welche das Galvanometer auf diese Weise erhält, hat freilich den Nachtheil, dass auch die schädlichen Einflüsse, also Aenderungen des Erdmagnetismus, Ortsänderungen von Eisenmassen selbst in grösserer Entfernung, Erschütterungen u. s. w. sich in erhöhtem Maasse bemerklich und insbesondere den Nullpunkt der Nadeleinstellung stark veränderlich machen

Der Gedanke, den compensirenden Magneten in Gestalt einer zweiten Nadel anzuwenden, die der ersten parallel, an Gestalt gleich, entgegengesetzt magnetisirt und an demselben Aufhängefaden befestigt ist, rührt von NOBILI[2]) her; lässt man die eine Nadel innerhalb, die andre ausserhalb der Drahtwindungen schweben, so gleicht sich dies gegen die entgegengesetzte Magnetisirung aus, und die Stromwirkung wird auf beide Nadeln dieselbe Drehrichtung haben. Man kann auch zwei Rollen anwenden, in deren jeder eine Nadel schwebt, muss dann aber den Strom durch beide in entgegengesetzten Richtungen führen. Den Grad der Compensation kann man durch Beobachtung der Schwingungsdauer schätzen; je genauer die Gleichheit der Magnetismen beider Nadeln erreicht ist, desto grösser ist die Schwingungsdauer, und durch Streichen der einen oder andern Nadel mit einem Magneten kann man diese Dauer bis zur gewünschten Grösse bringen; jedenfalls ist es für die Empfindlichkeit wesentlich, die Nadeln möglichst leicht zu wählen. Näheres über die Einstellung des Nadelpaares mit Rücksicht auf die mangelhafte Parallelität ihrer Axen, über die sogen. freiwillige Ablenkung u. s. w. sehe man bei DU BOIS-REYMOND[3]); über die Ausgleichung der noch vorhandenen Richtkraft des Nadelpaares durch feste Magnete bei MELLONI[4]), DU BOIS-REYMOND[5]) u. A. Will man Spiegelablesung anwenden, so muss man einen möglichst leichten Spiegel, z. B. ein versilbertes mikroskopisches Deckglas, benutzen.

Astasirung durch Schutzhüllen. Eine andre, und zwar von den Uebelständen der obigen freie Methode der Astasirung, die daher neuerdings vielfach, namentlich von W. THOMSON bei seinem Marine-Galvanometer, von F. BRAUN[6]), DIETERICI[7]) u. A. angewandt worden ist, beruht auf dem Satze, dass eine durch äussere Kräfte magnetisirte eiserne Hohlkugel in ihrem Hohlraume mit Kräften wirkt, welche den äusseren entgegengesetzt und, falls die Wandstärke im Vergleich zum Radius nicht sehr klein ist, an Grösse nahezu gleich sind. Die Punkte im inneren Hohlraum erfahren also nur einen kleinen Bruchtheil der äusseren Wirkung, die Kugel wirkt als Schutzhülle. Die Theorie dieser Erscheinung hat STEFAN[8]) ausführlich entwickelt DIETERICI stellt demgemäss das Galvanometer auf eine

---

[1]) DU BOIS-REYMOND, Berl. Mon. Ber. 1874, pag. 767.

[2]) NOBILI, Bibl. univ. 25. 1824. — Memorie 1, pag. 1. 1834.

[3]) DU BOIS-REYMOND, POGG. Ann. 112, pag. 1. 1861.

[4]) MELLONI, Arch. de l'Electr. 1, pag. 662. 1841.

[5]) DU BOIS-REYMOND, Unt. üb. thier. El. 2, pag. 491.

[6]) F. BRAUN, Centr. Z. f. O. u. Mech. 4, pag. 133. 1883.

[7]) DIETERICI, Verh. Berl. phys. Ges. 1886, pag. 119.

[8]) STEFAN, Wien. Ber. (2) 85, pag. 613. 1882. — WIED. Ann. 17, pag. 928.

eiserne Platte und setzt es über einen eisernen Kasten von 2·5 *mm* oder einen Eisencylinder von 10 *mm* Wandstärke, die Richtkraft wurde dadurch im Verhältniss von 3·32:1 resp. 4·6:1 herabgemindert; dies Verhältniss stieg auf 13·5:1, als beide Hüllen zugleich benutzt wurden, und zugleich fand sich, dass der Einfluss äusserer Störungen um 30% schwächer geworden war. Für definitive Anwendungen würde es sich empfehlen, die Windungen mit zwei conaxialen Cylindern zu umgeben, die man aus Röhren herausschneiden kann. — Die Methode von BRAUN beruht auf einem die Rollen umfassenden Eisenringe, den man, da er meist remanenten Magnetismus besitzt, drehen muss, bis der Magnet auf null einsteht[1]).

Bifilare Aufhängung[2]). Auch diese Einrichtung verfolgt astasirende Zwecke. Hängt man den Magnetstab (der in diesem Falle relativ schwer sein muss) an zwei Fäden auf, die man am besten parallel führt, so wird er in der Ebene der Fäden mit einer Kraft festgehalten, welche desto grösser ist, je grösser der Abstand der Fäden ist (s. Bd. I, pag. 177). Ist also D das betreffende Moment und hängt man den Stab im magnetischen Meridian, aber verkehrt auf, so wird mH um D geschwächt, und man kann durch Wahl jenes Abstandes die Differenz $mH - D$ beliebig klein, positiv oder negativ machen; in entsprechendem Maasse wird dann also auch der durch einen Strom von bestimmter Stärke erzeugte Ablenkungswinkel grösser ausfallen.

Dämpfung. Wie das Pendel, so führt auch die Magnetnadel der strommessenden Instrumente Schwingungen um die Gleichgewichtslage aus. Diese Schwingungen haben ferner wie jene infolge der Reibung an den Aufhängestellen und der Luft keine gleichbleibende, sondern abnehmende Amplitude, sie werden gedämpft. Unter gewöhnlichen Umständen ist diese Dämpfung so schwach, dass man nicht abwarten kann, bis die Nadel ihre Ruhelage angenommen hat, sondern genöthigt ist aus einer Reihe von Ausschlägen dieselbe zu berechnen, ein Verfahren, über welches bereits in Bd. I, pag. 83 Bemerkungen gemacht sind, das aber eben nur bei sehr schwacher Dämpfung grössere Genauigkeit besitzt, und selbst dann unbequem und zeitraubend ist. Man schlägt daher meist den umgekehrten Weg ein und erzeugt künstliche Beruhigung oder Dämpfung der Schwingungen. Hierbei sind namentlich folgende Methoden hervorzuheben:

1) Beruhigung durch Magnete. Man nähert einen Magnetstab von passender Stärke des Magnetismus der Nadel von der Seite und mit Zuwendung eines passenden Poles, am besten so, dass man, während der Nordpol der Nadel von der einen Seite her der Nulllage sich nähert, ihm den Nordpol des Stabes von der andern Seite her gegenüberhält, sodass im günstigsten Falle die Nadel in der Nulllage stehen bleibt, mindestens aber stark beruhigt wird u. s. w.

2) Beruhigung durch Stromimpulse. Dies Verfahren ist dem erstgenannten ganz analog, nur benutzt man statt des Magneten den Strom, den man zu untersuchen hat, indem man in dem Augenblicke, wo die Nadel durch die vermuthliche Ruhelage durchgeht, den Strom für kurze Zeit (die man mit einiger Uebung passend wählen lernt) in derjenigen Richtung schliesst, in welcher er der Nadel die ihrer augenblicklichen entgegengesetzte Bewegung ertheilen würde (oder, wenn er geschlossen ist, öffnet), und dies Verfahren erforderlichen Falls wiederholt. Das Verfahren ist bequemer als das erste, da man es vom Fernrohrplatze aus dirigiren kann, bei jenem aber selbst bei directer Theilungsablesung den Beruhigungsstab jedesmal in grössere Entfernung wieder fortschaffen muss.

---

[1]) Vergl. auch UPPENBORN, Cbl. f. El. 4, pag. 507. 1886.

[2]) GAUSS, Resultate d. magn. Ver. Bd. I. 1837. — Ges. Werke 5, pag. 367.

Dagegen ist das Verfahren an die Erlaubniss geknüpft, den Untersuchungsstrom nach Belieben zu unterbrechen und umzukehren, was natürlich nicht immer der Fall ist; eventuell kann man auch einen eigenen Hilfsstrom zu dem gedachten Zwecke benutzen.

3) Luftdämpfung. Man kann die Dämpfung durch Widerstand und Reibung der Luft leicht erhöhen, indem man leichte Körper von grosser Oberfläche an der Nadel anbringt, z. B. Papier- oder Glimmerblättchen, welche senkrecht an den Enden der Nadel herunterhängen. Eine besondere Vervollkommnung der Luftdämpfung verdankt man TOEPLER[1]); man umgiebt die in obiger Weise vorgesehene Nadel mit einer Schachtel mit mehreren, weit einspringenden Querwänden, sodass die Luft nur innerhalb einer Abtheilung, z. B. eines Quadranten, circuliren kann, und durch ihr Gegenströmen die Nadel hemmt. Nach VON ETTINGSHAUSEN[2]) kann man dabei die Querwände verschiebbar machen und auf diese Weise jeden beliebigen Grad von Dämpfung erzielen. Auch auf die Dämpfung fortschreitender Bewegungen ist die Methode anwendbar und z. B. von F. KOHLRAUSCH[3]) bei seinem Federgalvanometer (s. w. u.) auch wirklich angewandt worden.

4) Flüssigkeitsdämpfung. Sie ist der vorigen ähnlich, wirkt aber naturgemäss noch kräftiger. Mit der Axe der Drehung wird ein Flügelapparat verbunden, dessen Flügel, an dünnen und von der Flüssigkeit gut benetzten Stielen sitzend, in eine Flüssigkeit, z. B. Oel oder Glycerin tauchen. Oder man bringt nach dem Vorschlage FRÖLICH's[4]) an der Drehungsaxe einen hohlen, innen paraffinirten, mit Wasser gefüllten und dann zugelötheten Ring an — ein Verfahren, das weniger stark, aber regelmässiger und mit der Zeit unveränderlich wirkt.

5) Elektrische Dämpfung. Man umgiebt die Magnetnadel, und zwar so innig als es die sonstige Construction des Galvanometers zulässt, mit einer Kupfermasse (Hohlcylinder, Hohlkugel, Hohlkasten u. s. w.); in ihr werden dann Ströme inducirt, und diese wirken hemmend auf die Schwingungen der Nadel. Der Dämpfer muss von möglichst reinem Kupfer und darf namentlich nicht eisenhaltig sein, da sonst störende magnetische Wirkungen eintreten; die Nadel muss, damit die Dämpfung kräftig ausfalle, von starkem Magnetismus und kleinem Trägheitsmoment sein (Kreisspiegel, Glockenmagnet u. s. w.). Uebrigens wirken auch die Rollen des Galvanometers selbst dämpfend, und man kann diese ihre Wirkung erhöhen, wenn man den Draht auf kupfernen Cylindern aufwindet.

Die Gleichung gedämpfter Bewegung um eine Axe ist

$$K\frac{d^2x}{dt^2} + cf(x) + c_1\left(\frac{dx}{dt}\right)^m = 0,$$

wo K das Trägheitsmoment, $cf(x)$ das Moment der bewegenden, c_1 das der dämpfenden Kräfte, letzteres für die Einheit der Winkelgeschwindigkeit ist. Nimmt man $f(x) = x$, $m = 1$, also die Dämpfung der Geschwindigkeit proportional, und setzt man $c/K = 2\varepsilon$, $c_1/K = n^2$, so wird

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2\varepsilon\frac{dx}{dt} + n^2x = 0. \qquad 15)$$

1) TOEPLER, POGG. Ann. 149, pag. 416. 1873.

2) v. ETTINGSHAUSEN, C. Z. f. Opt. u. Mech. 1, pag. 161. 1880.

3) F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 15, pag. 556. 1882.

4) FRÖLICH, El. Z. 1886, pag. 195.

Das Integral dieser Gleichung ist

$$x = Ae^{\alpha t} + Be^{\beta t},$$

wo α und β die beiden Wurzeln der Gleichung

$$u^2 + 2u\varepsilon + n^2 = 0$$

sind.

Da nun die Bewegung den Charakter von Schwingungen behalten soll, müssen die Wurzeln reell, also $\varepsilon^2 - n^2$ negativ, $n^2 - \varepsilon^2 = \gamma^2$ positiv sein, ferner lässt sich der Anfangspunkt der Zeit passend wählen, und man erhält für Winkel x, Winkelgeschwindigkeit $dx/dt = \omega$, und ihre Anfangswerthe x_0 und ω_0:

$$x = Ae^{-\varepsilon t}\sin\gamma t \qquad x_0 = 0$$

$$\omega = Ae^{-\varepsilon t}(\gamma\cos\gamma t - \varepsilon\sin\gamma t) \quad \omega_0 = A\gamma.$$

Die Schwingungsdauer τ wird, wie man nun sofort findet, gleich π/γ, also kleiner als ihr Werth T ohne Dämpfung, und zwar ist

$$\tau : T = n : \gamma = n : \sqrt{n^2 - \varepsilon^2},$$

ferner wird die Elongation nach einer Seite

$$s = A\frac{\gamma}{n}e^{-\varepsilon t} = \frac{\omega_0}{n}e^{-\varepsilon t},$$

das logarithmische Decrement ($\lambda = log(s_1 + s_2) - log(s_2 + s_3)$ u. s. w.)

$$\lambda = \varepsilon\tau.$$

Schliesslich kann man alle für die Bewegung charakteristischen Grössen durch die experimentell sich ergebenden Grössen τ, λ, s_1 ausdrücken und erhält:

$$\gamma = \frac{\pi}{\tau} \qquad \varepsilon = \frac{\lambda}{\tau} \qquad n = \frac{\pi}{\tau}\sqrt{1 + \frac{\lambda^2}{\pi^2}} \qquad T = \frac{\tau}{\sqrt{1 + \frac{\lambda^2}{\pi^2}}}$$

$$\omega_0 = s_1\frac{\pi}{\tau}\sqrt{1 + \frac{\lambda^2}{\pi^2}}\, e^{\frac{\lambda}{\pi}\operatorname{arctg}\frac{\pi}{\lambda}} = \frac{\pi}{\tau}\left(s_1 + \frac{s_2 - s_1}{4}\right), \tag{16}$$

letzteres angenähert für mässige Dämpfung[1]).

Aperiodische Bewegung. Wenn in obiger Lösung die Grösse $\varepsilon^2 - n^2$ positiv ist, was bei starker Dämpfung eintreten kann, so hört die Bewegung auf, periodisch zu sein, sie wird exponentiellen Charakters, die aus ihrer Gleichgewichtslage abgelenkte Magnetnadel kehrt mit abnehmender Geschwindigkeit und — theoretisch — nach unendlich langer Zeit in dieselbe zurück. Die Theorie und Praxis dieser für die galvanometrische Beobachtung offenbar in vielen Fällen sehr geeigneten Erscheinung ist namentlich von du Bois-Reymond[2]) eingehend studirt worden. Setzt man diesmal $\gamma^2 = \varepsilon^2 - n^2$, und $t = 0$ für eine Ablenkung x_0, so wird

$$x = \frac{x_0}{2\gamma}e^{-\varepsilon t}[(\varepsilon + \gamma)e^{\gamma t} - (\varepsilon - \gamma)e^{-\gamma t}]. \tag{17}$$

Man kann auch, statt von einer anfänglichen Ablenkung, von einer anfänglichen Geschwindigkeit ω_0 ausgehen (dafür aber jetzt $x_0 = 0$ setzen); dann wird

$$x = \frac{\omega_0}{2\gamma}e^{-\varepsilon t}(e^{\gamma t} - e^{-\gamma t}).$$

Endlich kann man auch beide Annahmen vereinigen, immer bleibt die Bewegung aperiodisch (im dritten Falle unter Umständen mit zwei Umkehrpunkten);

---

1) In Bezug auf die successive Entwickelung der Theorie der Dämpfung sind insbesondere zu nennen: Gauss, Res. d. magn. Ver. 1837, pag. 58. — du Bois-Reymond, Berl. Mon.-Ber. 1869, pag. 807. 1870, pag. 537. — Chwolson, Mém. de St. Pét. 27, No. 14 und 28, No. 3. 1880—81. — Dorn, Wied. Ann. 35, pag. 189. 1888.

2) du Bois-Reymond, Berl. Mon. Ber. 1869, pag. 806 u. 1873, pag. 748.

eine Schwingungsdauer giebt es nicht, die einzige charakteristische Zeit ist im zweiten Falle die, welche vergeht, bis die grösste Ablenkung erreicht ist:

$$t_1 = \frac{1}{2\gamma} \log \frac{\varepsilon + \gamma}{\varepsilon - \gamma}.$$

Interessant ist noch der Grenzfall $\varepsilon = n$, wo also die Aperiodicität eben beginnt; es ist dann in den beiden Fällen

$$x = x_0(1 + \varepsilon t)e^{-\varepsilon t} \text{ bezw. } \begin{cases} x = \omega_0 t e^{-\varepsilon t} \\ t_1 = \frac{1}{\varepsilon} \end{cases}, \; x_1 = \frac{\omega_0}{e\varepsilon}.$$ [1]

Verschiedene Formen der Galvanometer. Bei der grossen Zahl von Galvanometern, welche construirt worden und zum grossen Theile noch heute in Gebrauch sind, ist an dieser Stelle eine Beschränkung auf die wichtigsten Typen erforderlich. Eine Klassification ist dabei kaum möglich, da sich die meisten Apparate in verschiedenen Hinsichten gleichzeitig (Form des Magneten und der Drahtwindungen, Astasirung, Spiegel, Dämpfung, Empfindlichkeit, Aufhängung u. s. w.) von andern unterscheiden und einige überhaupt nur hinsichtlich der Vereinigung mehrerer schon angewandter Constructionen Neuheit darbieten. Nur einige Typen besonderer Art werden am Schlusse für sich aufgeführt.

Galvanometer von NOBILI[2]). Rechteckiger Drahtrahmen; astatisches, aus zwei 5—6 *cm* langen Nähnadeln gebildetes System, die eine Nadel in, die andre über den Windungen, letztere mit einem Zeiger unter 90°, der auf einer Kreistheilung spielt; Kopfschraube am oberen Ende des Coconfadens zum Heben, Senken und Arretiren der Nadeln. Ist die Kreisplatte aus Kupfer, so wirkt sie schwach dämpfend. Glasglocke zum Schutz gegen Luftströmungen. Später von anderen Autoren vielfach modificirt.

Galvanometer von W. WEBER[3]). Mehrere Formen, theils durch die Dimensionen, theils durch die Aufhängung an einem oder zwei Fäden verschieden. Am häufigsten zur Benutzung kommt das Galvanometer mit schwerem Magnet (Hohlcylinder von 10 *cm* Länge und 15 *mm* Durchmesser), dicker Kupfermantel, zugleich zur Aufwindung des Drahtes, Spiegelablesung; bei einer andern Form ist der Spiegel selbst magnetisch, die Kupfermasse hohlkugelförmig, mit einer Oeffnung zur Ermöglichung der Spiegelablesung und verschiebbarer Drahtrolle.

Galvanometer von WIEDEMANN[4]) (Schlittenapparat). Stahlspiegel von 20 *mm* Durchmesser, kurzer Hohlcylinder aus Kupfer (20 *mm* lang, 40 *mm* breit), oben aufgeschnitten, um den Spiegel hindurchzulassen. Auf dem Grundbrett auf jeder Seite ein verschiebbares Holzbrett mit der Rolle. Gewöhnlich sind drei Paar Rollen beigegeben, von einigen wenigen, etwa 100 und einigen 1000 Windungen, bezw. einigen hunderteln Ohm, einigen Ohm und 1000 oder mehr Ohm Widerstand, und entsprechender Anwendbarkeit in verschiedenen Fällen (s. w. u.); da man ausserdem jedesmal beide oder nur eine der Rollen benutzen sowie ihre Abstände in weiten Grenzen variiren kann, erhält der Apparat einen grossen Wirkungsbereich. In Fällen, wo man verhindert ist von Ost oder West zu beobachten, muss man freilich, wenn man keinen Compensationsmagneten

[1]) Ueber den Einfluss von Eisen im Dämpfer auf das Verhalten der Nadel s. u. A. CHRISTIANI, Verh. Berl. phys. Ges. 1882, pag. 1. — Ueber die Beziehung der aperiodischen Dämpfung zur Empfindlichkeit s. RIECKE, Gött. Nachr. 30. 1884.

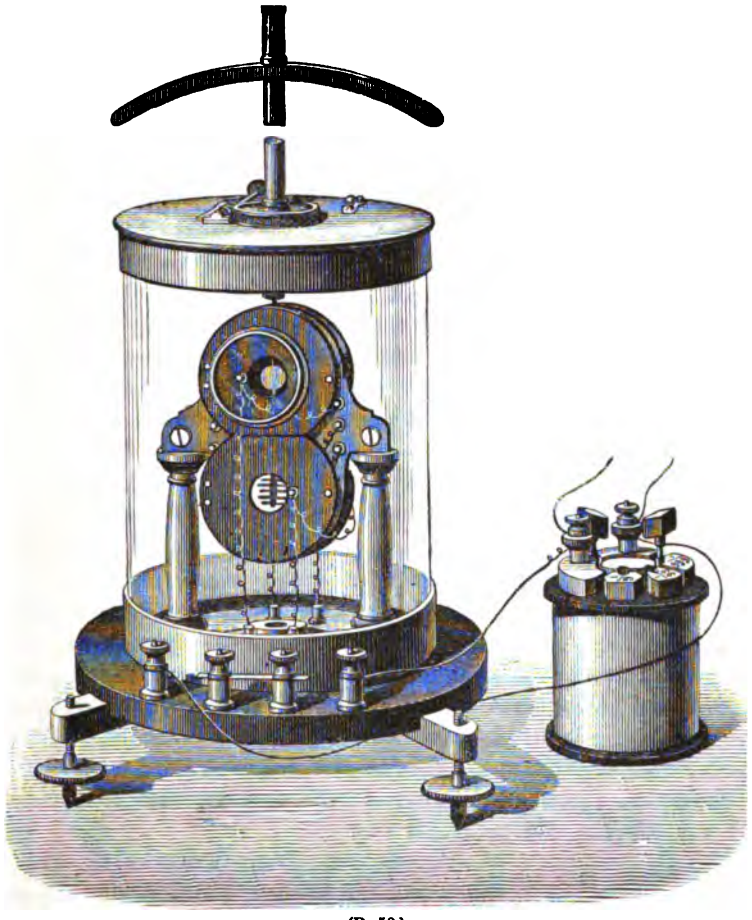
[2]) NOBILI, Mem. ed osserv. 1, pag. 1. 1826.

[3]) W. WEBER, Elektrodyn. Maassbest. 1, pag. 17. 1846. — Widerstandsmess. pag. 337 u. s. w.

[4]) WIEDEMANN, POGG. Ann. 89, pag. 504. 1853. — Elektricität 3, pag. 289.

anwenden will, eine entsprechende optische Vorrichtung (Prisma oder zweiten, gegen den magnetischen geneigten Spiegel), an dem Instrument anbringen.

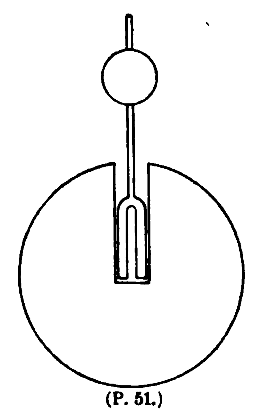
Galvanometer von W. THOMSON. Das drehbare System ist hier an die äusserste Grenze der Leichtigkeit gebracht, indem es aus einem Glasspiegel (mikroskopisches Deckgläschen) und einem oder mehreren hinten aufgeklebten, als Nadeln dienenden Stahlstreifen von etwa 0·8 *cm* Länge besteht und im günstigsten Falle



(P. 50.)

nur $\frac{1}{10}$ *gr* wiegt; der Coconfaden ist nur $\frac{1}{2}$—1 *cm* lang, die Schwingungsdauer noch keine Sekunde, die Luftdämpfung durch Einengung des Raumes sehr stark. Der Querschnitt der Drahtwindungen ist kreisförmig, der Axenschnitt durch die Drahtmasse selbst dasjenige Rechteck, welches die günstigste Wirkung giebt; auch lässt sich ein grösserer oder geringerer Theil der Windungen ausschalten. Bei einigen derartigen Apparaten ist sogar die Drahtstärke von Schicht zu Schicht variabel gewählt, wie die strenge Theorie es fordert. Die obere Fortsetzung der Axe trägt einen gekrümmten Compensationsstab. Bei einer andern Form ist das System selbst astatisch, jede Nadel schwebt in einer Rolle, eine Glimmerplatte besorgt die Dämpfung, ein äusserer Magnet gestattet beliebige Einstellung (Fig. 50).

Galvanometer von SIEMENS. Glockenmagnet, der, diametral der Länge nach aufgeschlitzt und unten offen, zwei gegenüberliegende Pole hat, sehr stark magnetisch

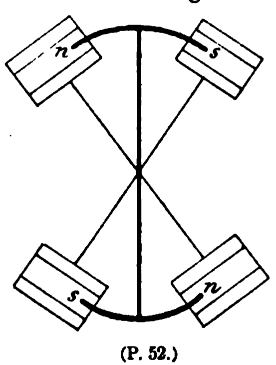


(P. 51.)

und von geringem Trägheitsmoment ist; dicht umschliessende Kupferkugel, in Folge dessen aperiodische Einstellung; die Rollen von beiden Seiten dicht über die Kugel schiebbar, daher sehr kräftige Wirkung. Vergl. Fig. 51. Eine andere Form ist astatisch, mit zwei Rollen übereinander, in deren jeder ein Glockenmagnet, an der Verbindungsaxe zwischen beiden der in beliebiger Richtung einstellbare Spiegel, unter der Grundplatte ein System verstellbarer Magnete.

Galvanometer von SCHORER und L. WEBER[1]). Zwei neben einander liegende Rollen, dazwischen ein kupferner Dämpfungscylinder, in dessen Innern ein Glockenmagnet; am Kopfe des letzteren ein Bügel, der zwei gabelförmige, in die Rollen hineinragende Magnete trägt, die gleichnamigen Pole derselben stehen sich in der einen und andern Rolle gegenüber; alle Magnete zusammen bilden ein fein astatisches System. Sorgfältige Suspension und Centrirung, drehbarer und fester Spiegel (Winkelspiegelablesung, s. o.), auf dem Grundbrett ein zweites, drehbares, sodass trotz der Einengung des Schwingungsraumes der Bereich der Anwendbarkeit ein eben so grosser ist, wie die Empfindlichkeit und Bequemlichkeit des Apparats und letzterer auch als Sinusbussole benutzt werden kann. Es sei angeführt, dass bei einem Rollenwiderstand von 1431 Ohm ein Strom von 0·0000003 Amp. noch 1 *cm* Ausschlag bei 1 *m* Skalenabstand und gewöhnlicher Spiegelablesung gab, bei der Winkelspiegelmethode aber die Empfindlichkeit noch 100 mal grösser war.

Galvanometer von ROSENTHAL[2]). (»Mikrogalvanometer«.) Der Magnet ist ein kleines vertikales Hufeisen, an den Enden desselben ragen, mit ihm aus einem Stücke gearbeitet, quadrantenförmige Stifte horizontal hervor und in die beiden feinen Rollen von entgegengesetzten Seiten hinein; diese Stifte sind die Pole des Magneten. Die Rollen bestehen aus je 200 Windungen feinsten Silberdrahtes, Widerstand 30 Ohm, inneres Lumen 5 *mm*, in Folge aller dieser Umstände sehr kräftige Wirkung, nämlich 0·1 *mm* Ausschlag auf 2700 *mm* Skalenabstand schon bei einem Strom von nur 0·0000000054 Ampère, mit Compensation und Aperiodicität sogar von nur 0·00000000012 Ampère. Kupferdämpfer, Spiegelablesung, Gewicht von Magnet und Spiegel 4·3 *gr*.



(P. 52.)

Galvanometer von KOLLERT[3]). (Fig. 52.) Dem ebengenannten ähnlich, aber mit vier Rollen, jede von 4000 Windungen sogen. Telephondrahtes, inneres Lumen $3\frac{1}{2}$ *mm*, paarweise auf zwei um die Axe des Instrumentes drehbaren Armen befestigt, die einen Winkel von 72° mit einander bilden. Am Aufhängefaden zunächst ein gerader, horizontaler Stift, an seinen Enden zwei kreisbogenförmige Magnete aus sehr feinem Uhrfederstahl, deren Pole umgekehrt, also astatisch liegen und in die 4 Rollen, nicht ganz bis zur Mitte (günstigste Wirkung) hineinragen. Glimmerflügel zur Luftdämpfung, die sehr vollkommen erzielt ist, Spiegelablesung. Ein Strom von 0·00000000139 Ampère giebt 1 Skalentheil Ausschlag bei

[1]) L. WEBER, C. Z. f. Opt. u. Mech. 10, pag. 173. 1889.
[2]) ROSENTHAL, WIED. Ann. 23, pag. 677. 1884.
[3]) KOLLERT, WIED. Ann. 29, pag. 491. 1886.



1355 Skalentheilen Abstand, bis zu 5° Ablenkungswinkel ist die Stromstärke innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Skalenablenkung proportional.

Galvanometer von MEYERSTEIN[1]). Der Aufhängefaden trägt unter dem Spiegel einen die Rolle hinten umgehenden Bügel, welcher seinerseits über der Rolle den Compensationsstab, in der Rolle den eigentlichen Magneten in Gestalt eines elliptischen Stahlringes, dessen Form auch das Lumen der, behufs Dämpfung auf Kupfer gewickelten Rolle angepasst ist.

Differential-Galvanometer. Die Idee hierzu scheint von A. BECQUEREL[2]) ausgegangen zu sein. Zwei Ströme werden durch die beiden Rollen des Apparats so geleitet, dass ihre Wirkungen auf die Nadel entgegengesetzte sind (also, wenn die Rollen auf beiden Seiten der Nadel stehen, in gleichem Sinne); sind die Rollen gleich und in gleicher Lage zur Nadel aufgestellt, so kann man hiernach die Gleichheit zweier Ströme sehr genau constatiren und geringe Ungleichheiten zweier Ströme sehr genau messen; ist der eine dieser Ströme bekannt, so findet man also den andern mit grösstmöglicher Annäherung. In diesem Sinne kann man den Apparat auch als Compensationsgalvanometer bezeichnen und ihn anderen derartigen Apparaten, z. B. dem Compensationselektrometer an die Seite stellen. Uebrigens kann man, ausser den eigens hierzu construirten Apparaten, auch einige der gewöhnlichen Galvanometer, wie einleuchtet, durch entsprechende Anordnung der Verbindungen zu Differentialmessungen geeignet machen. Die allgemeine Formel für die Ablenkung ist

$$tang\,\varphi = c_1 i_1 - c_2 i_2,$$

wo $i_1 i_2$ die beiden Ströme, $c_1 c_2$ die galvanometrischen Constanten der beiden Rollen sind und die Ablenkung als genügend klein angenommen ist, um die Abweichungen vom Tangentengesetz vernachlässigen zu können. Am besten ist es, nicht nur $c_1 = c_2$, sondern gleichzeitig auch die Widerstände beider Rollen einander gleich zu machen, was sich technisch mit fast völliger Genauigkeit erreichen und nachträglich prüfen lässt, indem man einen und denselben Strom erst hintereinander, dann gleichzeitig durch beide Rollen schickt und zusieht, ob jedesmal die Nadel in ihrer Nullstellung verbleibt. Es genügt aber auch die Rollen so zu justiren, dass, obgleich weder die galvanometrischen Constanten noch die Widerstände gleich sind, doch bei Verzweigung eines Stromes durch beide keine Ablenkung eintritt; man darf dann aber stets nur Parallelschaltung anwenden.

Eine Bussole (»Quotientenbussole«), welche nicht die Differenz, sondern das Verhältniss zweier Ströme ergiebt — was nicht selten von Wichtigkeit ist — hat JENKIN[3]) construirt, indem er die beiden auch hier combinirten Rollen oder Drahtringe nicht parallel, sondern senkrecht zu einander fest mit einander verband, sodass sie den verticalen Durchmesser gemeinsam haben. Schwebt die Nadel im gemeinschaftlichen Mittelpunkt und dreht man das System der beiden Rollen, während die Ströme i_1 und i_2 durch sie hindurchgehen, so lange, bis die Nadel keine Ablenkung aus dem Meridian aufweist, so ist der Winkel der einen der beiden Rollen mit dem Meridian durch die Gleichung

$$c_1 i_1 cos\,\varphi - c_2 i_2 sin\,\varphi = 0,$$

also

1) MEISSNER u. MEYERSTEIN, POGG. Ann. 114, pag. 132. 1861.

2) BECQUEREL, Ann. chim. phys. (2) 32. 1826.

3) JENKIN, Rep. Brit. Ass. 1867. — Vergl. auch FERRINI, Rend. Ist. Lomb. (2) 16, pag. 305. 1883.

$$tang\varphi = \frac{c_1 i_1}{c_2 i_2}$$

bestimmt und speciell, wenn die beiden Rollen oder Ringe gleich sind:

$$tang\varphi = \frac{i_1}{i_2}.$$

Universal-Galvanometer von SIEMENS und HALSKE[1]). Dieses schon oben (pag. 153) erwähnte und in seinen Haupttheilen durch eine schematische Figur (P. 38) angedeutete Instrument ist ein gewöhnliches Galvanometer mit astatischer Nadel, Compensationsstab und Rollen von 10 Quecksilbereinheiten (oder Ohm) Widerstand, das aber mit verschiedenen Nebentheilen zu einem handlichen Ganzen vereinigt und so eingerichtet ist, dass es allen möglichen Zwecken dienen kann, insbesondere auch als Tangenten- oder Sinusbussole. So ist das Ganze drehbar auf der Grundplatte aufgestellt, ein Brückendraht kann mittelst eines Platinröllchens in verschiedenen Längen eingeschaltet werden, ebenso sind einige (meist 3 oder 4) feste Widerstände von 1—1000 Einheiten vorhanden u. s. w. Seine Hauptbestimmungen sind freilich die für Widerstandsmessungen (s. w. u.) und für Vergleichung elektromotorischer Kräfte (s. o. pag. 153).

Praktische Galvanometer. Es sind noch einige Vertreter einer Klasse von Galvanometern zu nennen, welche zur bequemen und raschen Strommessung oder Constatirung von Stromlosigkeit (bei Nullmethoden u. s. w.) dienen in Fällen, die sich sehr oft wiederholen, und wo es genügt, wenn eine Genauigkeit von durchschnittlich 1 % erreicht wird. Solche Apparate spielen in der Technik und Medicin eine grosse Rolle, brauchen aber auch bei rein wissenschaftlichen Untersuchungen in den bezeichneten Fällen durchaus nicht verschmäht zu werden. Hierher gehören zunächst die Vertikalgalvanometer; sie sind theils Verticalgalvanometer im engeren Sinne, d. h. Apparate, in denen die Nadel sich in einer vertikalen Ebene, also um eine horizontale Axe dreht, wurden zuerst von WHEATSTONE bei Gelegenheit der Einführung der elektromagnetischen Telegraphie construirt und kommen jetzt in sehr verschiedenen Formen vor, meist ist die in den Windungen schwebende Nadel nicht selbst sichtbar, man liest vielmehr die Stellung eines durch einen horizontalen Stift mit ihr verbundenen Zeigers, der sich, parallel mit ihr, aber vor den Windungen bewegt, an einer Kreistheilung ab; die Reibung bedingt hier natürlich erheblichere Fehler als in der Horizontalstellung, man muss sie daher stets auf kleinster Höhe erhalten. Anderntheils sind es Verticalgalvanometer nur in dem Sinne, dass die Theilung und der Zeiger vertikal, die Nadel aber horizontal steht[2]). Die Verticalgalvanometer eignen sich übrigens wegen der Sichtbarkeit von Skala und Theilung auch zur Demonstration. — Ferner gehören hierher die sogen. Ampèremeter, welche, soweit sie überhaupt elektromagnetische Winkel apparate sind (s. w. u.) eigentlich nichts weiter sind, als Galvanometer, deren Skale nicht Winkel, sondern direkt die Stromstärke in Ampères giebt. Zu den verbreitetsten Instrumenten dieser Art gehört wohl das von AYRTON und PERRY[3]). Von den Ampère-Wagen wird noch die Rede sein, ebenso von den zu ihnen gehörigen sogen. Federgalvanometern. Dagegen sei noch auf die Galvanometer

---

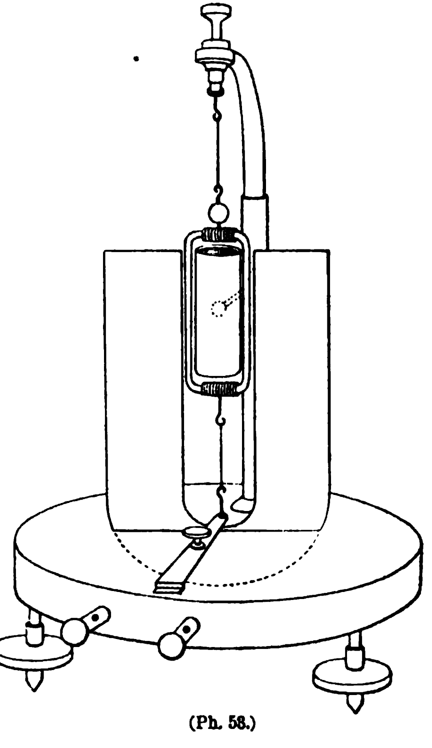
1) SIEMENS, DINGL. pol. J. 211, pag. 263. 1874.

2) BOURBOUZE, Rep. de Phys. 8, pag. 242. 1872.

3) AYRTON u. PERRY, Z. f. ang. El.-Lehre 3, pag. 373. 1881. — Phil. Mag. (5) 17, pag. 304. 1884. — Ferner die Apparate von W. THOMSON, vergl. Nat. 26, pag. 506. 1882, von SCHUCKERT, DINGL. J. 256, pag. 119. 1885, SCHARNWEBER, v. DOLIVO-DOBROVOLSKI u. A.

zu besonderen Zwecken, z. B. Reisegalvanometer, das Schiffsgalvanometer von THOMSON, die Taschengalvanometer (z. Thl. sogar mit Spiegelablesung) von WEINHOLD (1883), EDELMANN (1887), TANAKA (1888) u. s. w. hingewiesen.

Galvanometer mit beweglichem Stromkreis. Während alle bisher genannten Apparate das mit einander gemein hatten, dass feste Stromkreise drehbare Magnetnadeln ablenkten, hat man neuerdings mit gutem Erfolge auch umgekehrt angeordnete Galvanometer gebaut[1]), namentlich hat sich das Galvanometer von DEPREZ und D'ARSONVAL[2]) für manche Zwecke rasch eingebürgert. In der schematischen Skizze (Fig. 53) sieht man den kräftigen Hufeisenmagneten sowie eine eiserne, ebenfalls (am Stativ) feste Röhre in der Mitte, welche, temporär magnetisirt, das magnetische Feld noch verstärkt; der bewegliche Rahmen, um welchen der sehr dünne Stromdraht in vielen Windungen gewickelt ist, hat rechteckige Gestalt und ist nicht nur oben, sondern auch unten an einem dünnen Metallfaden befestigt, sodass er sich drehen, aber nicht verschieben kann, zugleich dienen die beiden Drähte zur Zuführung des Stromes. An dem oberen Drahte ist entweder ein Aluminiumzeiger befestigt, der auf einer halbkreisförmigen Skala spielt, oder, wie in der Skizze, ein Spiegelchen. Die Einstellung bei Durchleiten eines Stromes erfolgt fast aperiodisch; dagegen macht sich die Reibung und eine etwaige Excentricität der Aufhängung stark geltend, wenn man nicht die beiden Schrauben, welche die Spannung der Fäden und die Aufhängung bedingen, gut regulirt; auch muss man wegen der Veränderlichkeit der Wirkung für etwaige absolute Messungen häufigere Controlle üben. Fällt die Ebene des Stromleiters ursprünglich in die Meridianebene und findet bei Stromdurchgang Gleichgewicht zwischen den elektromagnetischen und den Torsionskräften bei dem Ablenkungswinkel φ statt, so ist



(Ph. 58.)

$$i = \frac{C}{HF} \frac{\varphi}{\cos\varphi}, \tag{18}$$

wo H die Stärke des (in diesem Falle künstlichen) Feldes, C die Torsionsconstante und F die Windungsfläche des Drahtes ist. Die absolute und die relative Empfindlichkeit sind bei diesem Apparate

$$E_a = \frac{HF}{C} \frac{\cos\varphi}{1 + \varphi\, tang\, \varphi} \qquad E_r = \frac{\varphi}{1 + \varphi\, tang\, \varphi};$$

erstere ist also mit F und H direkt, mit C indirekt proportional und für die kleinsten Ablenkungen am grössten, letztere am grössten für $\varphi = \cos\varphi$, also etwa für $\varphi = 40°$. — Man kann die Rolle auch bifilar aufhängen und die beiden Fäden zur

[1]) Das erste derartige Instrument scheint THOMSON's Signalapparat gewesen zu sein, vergl. MAXWELL, El. und Magn. 2, pag. 454.

[2]) DEPREZ u. D'ARSONVAL, Compt. rend. 94, pag. 1347. 1882.

Stromzufuhr benutzen, an die Stelle der Torsion tritt dann die Schwere, und die Formeln werden dann denen der Tangentenbussole analog. — Ferner kann man gleichzeitige Beobachtungen an einem Galvanometer mit fester und an einem mit beweglicher Rolle anstellen und für diesen Zweck sogar nach dem Vorschlage von W. THOMSON einen einzigen, beiden Zwecken genügenden Apparat construiren. Was man dabei erreicht, ist dies, dass die Bestimmung der Stromstärke ganz unabhängig wird vom Erdmagnetismus; bei der einen Methode steht nämlich H im Zähler, bei der anderen im Nenner, es ist freilich in den beiden Fällen nicht dieselbe Grösse, sondern dort die Stärke des erdmagnetischen (event. zum Theil compensirten), hier die eines künstlichen Feldes; bestimmt man aber durch Schwingungsversuche das Verhältniss beider, so fällt H aus dem Endresultate heraus.

Hinsichtlich einiger weiterer Apparate sei hier noch auf die bezügliche Literatur[1]) verwiesen.

Registrirapparate. Für zahlreiche wissenschaftliche und praktische Zwecke ist es erwünscht, die Stromstärken selbstthätig aufzeichnen zu lassen. Am einfachsten geschieht dies, indem man das leuchtende Spaltbild eines Projektionsgalvanometers (s. o.) statt auf die Skale, auf das photographische Papier einer rotirenden Trommel fallen lässt, oder indem man mit dem Zeiger eines Galvanometers einen Schreibstift und wiederum eine rotirende Trommel verbindet, oder unter Benutzung der photoelektrischen Wirkung des Selens[2]). Der feinste derartige, für die Zwecke der Kabeltelegraphie construirte Apparat ist der durch erstaunliche Empfindlichkeit ausgezeichnete Heberschreiber (Siphonrecorder) von W. THOMSON[3]) (Fig. 54.); er beruht auf dem eben besprochenen Princip der beweglichen Drahtrolle mit bifilarer Aufhängung, die Bewegung wird durch ein verstärkendes Hebelsystem auf einen sehr leichten Glasheber übertragen, aus dessen Spitze die gefärbte Flüssigkeit durch elektrische Kräfte herausgeschleudert und

---

[1]) GOSTYNSKI, Compt. rend. 90, pag. 1534. 1880 (zwei astatische, unter 45° gegen einander geneigte Systeme, Stromstärke fast bis zu 90° der Ablenkung proportional).

v. LANG, Wien. Ber. (2) 67, pag. 101. 1873 (hinter den Spiegel geklebte Nähnadel, Astasirung und regulirbare Dämpfung von der Seite).

F. BRAUN, C. Z. f. Opt. u. Mech. 4, pag. 133. 1883. (Verschiebbare Rollen, Glockenmagnet, Astasirungsring [s. ob.], regulirbare Dämpfung).

Th. u. A. GRAY, Proc. R. Soc. 36, pag. 287. 1884. — Phil. Mag. (5) 22, pag. 368. 1886. (verschiedene Formen).

VOLLER, Beibl. 8, pag. 663. 1884 (Differential-Galvanometer für starke Ströme).

WILLSON, WIED. Ann. 26, pag. 44. 1885 (empfindliches Instrument mit bestimmbarem Reductionsfactor).

DUCRETET, Compt. rend. 99, pag. 605. 1884 (astatische Nadeln in horizontaler Ebene, darunter flaches Drahtgewinde, event. darüber ein zweites).

Lord RAYLEIGH, Rep. Brit. Ass. 1884, pag. 633 (Diff.-Galv., bestehend aus zwei um einandergeflochtenen Drähten, die einen grossen Kreis bilden).

D'ARSONVAL, Lum. él. 7 u. f. 1885 u. f. (zahlreiche Formen).

F. BRAUN, C. Z. f. Opt. u. Mech. 8, pag. 221. 1887 (horizontaler, Uförmiger Magnet, dessen nach unten gebogene Spitzen in Spiralen hineinragen).

HARTMANN u. BRAUN, Cbl. f. Elektrot. 12, pag. 181. 1889 (verschiedene Formen).

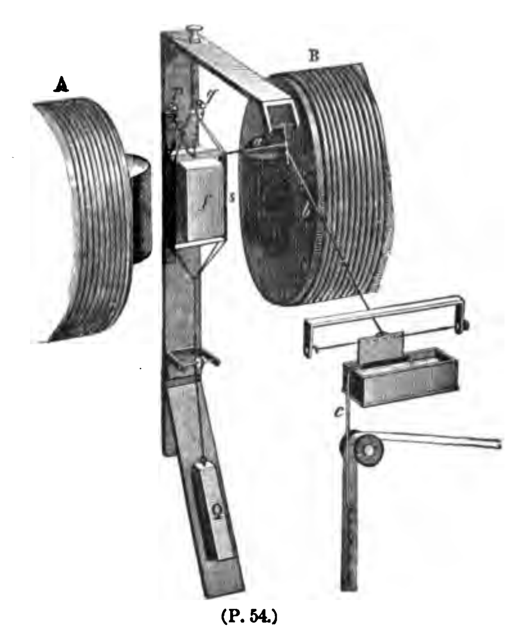
STEFANINI, N. Cim. (3) 26, pag. 97. 1889 (eigenartig construirtes Sinusgalvanometer, mit festem Gewinde, aber ohne ausgezeichnete Richtung, daher der Strom dem *sin* des Ablenkungswinkels proportional).

[2]) SAMUEL, Bull. Ac. Belg. (3) 1, pag. 620. 1881.

[3]) W. THOMSON, vergl. z. B. MASCART u. JOUBERT, El. u. Magn. 2, pag. 227.



auf einen sich abrollenden Papierstreifen geworfen wird. Auf ähnlichem Princip beruht das vorzugsweise zur Messung von Erdströmen bestimmte Instrument von SHIDA[1]).



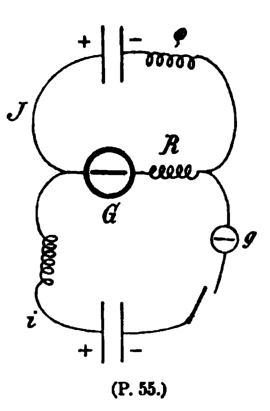
(P. 54.)

Aichung und Graduirung der Galvanometer. Um absolute Messungen mit einem Galvanometer ausführen zu können, muss man es 1) aichen, d. h. die für eine bestimmte Stromstärke gelieferte Angabe auf absolutes Maass zurückführen, und 2) graduiren, d. h. die der vorhandenen Winkeltheilung oder Millimeterskala entsprechende Skala der Stromstärken ableiten; letzteres ist natürlich auch für relative Strommessungen erforderlich. Zur Aichung dient die Zusammenstellung mit einem Apparate, welcher direkt bezw. durch eine einfache Berechnung absolute Stromstärken liefert, z. B. mit einem Voltameter (s. u.) oder einer Tangentenbussole absoluten Charakters; man benutzt eine geeignete Stromquelle und schickt denselben Strom entweder hintereinander oder in paralleler Schaltung durch beide Apparate, in letzterem Falle muss man natürlich das Widerstandsverhältniss der beiden Zweige kennen und berücksichtigen; empfindlichen Instrumenten wird man dabei, unter Benutzung einer starken Stromquelle, einen grossen Widerstand hinzufügen müssen, um in der Tangentenbussole eine ausreichende Ablenkung, bezw. im Voltameter eine ausreichende Niederschlagsmenge zu bekommen. Weniger genau ist die Aichung durch Anwendung einer bekannten elektromotorischen Kraft und eines bekannten Gesammtwiderstandes mit Hilfe des OHM'schen Gesetzes. Dagegen kommt für die äusserste Genauigkeit noch die Methode der direkten Berechnung der Wirkung in Betracht, und diese kommt in der Hauptsache auf die Bestimmung der Windungsfläche der Rollen hinaus. Es genüge, da diese Frage mehr für absolute Widerstandmessungen von Wichtigkeit ist, die Bemerkung, dass jene Ausmessung sowohl auf mechanischem als auf galvanometrischem Wege erfolgen kann, und dass der letztere zu den genauesten Ergebnissen zu führen scheint[2]). — Für die Graduirung ist natürlich ebenfalls die bei verschiedenen Stromstärken durchzuführende Vergleichung mit einem absoluten Instrument die nächstliegende Methode; daneben kommen aber auch direkte und andere indirekte Verfahren in Betracht. So kann man in den Kreis des zu graduirenden Instrumentes, das bereits geaicht ist und dessen Widerstand man kennt (ebenso wie den der Stromquelle) succesiv abnehmende Widerstände einschalten und die berechneten Stromstärken mit den beobachteten Ausschlägen vergleichen. Ferner kann man das Instrument, wenn es nicht schon

[1]) SHIDA, Phil. Mag. (5) 22, pag. 96. 1886.

[2]) Vergl. u. A. F. KOHLRAUSCH, Gött. Nachr. 1882, pag. 654. — F. HIMSTEDT, Ber. der natf. Ges. in Freiburg. 1882. — HEYDWEILLER, WIED. Ann. 41, pag. 876. 1890. — Eine neue Methode zur Bestimmung der Galvanometerconstante haben WASSMUTH u. SCHILLING angegeben: Wien. Ber. (2) 96, pag. 19. 1887.

ohne weiteres auch als Sinusbussole zu verwenden ist, auf einen drehbaren Theilkreis setzen und für verschiedene Einstellungen die Ausschläge durch einen und denselben Strom ermitteln oder, was ziemlich auf dasselbe hinausläuft, die Wirkung desselben Stromes nach der Ablenkungs- und nach der Sinusmethode messen und dies Verfahren für verschiedene Stromstärken wiederholen. Endlich gehört eine Reihe von Methoden dem Typus des Compensationsverfahrens an, wobei man zwar auch ein Hilfsinstrument benutzt, mit diesem aber nicht Ströme misst, sondern nur Stromlosigkeit constatirt und hieraus sowie aus bekannten Widerständen die Stromstärke ableitet. Insbesondere sei auf die Methode von GROTRIAN[1]) hingewiesen, welche durch Fig. 55 erläutert wird; man macht $R = r$, sodass $i = 0$, also g stromlos wird, wählt alsdann ρ so, dass der Strom in dem zu graduirenden Instrument G den Werth I_0 erhält, für welchen es bereits geaicht ist, und macht nun $R = r_1$, sodass wiederum $i = 0$ ist; es ist dann (w übriger Widerstand)



(P. 55.)

$$I_1 = I_0 \frac{w + r_0}{w + r_1};$$

dieser absolute Zahlenwerth I_1 entspricht also dem beobachteten Ausschlage α_1, und so findet man durch Aenderung von R der Reihe nach beliebig viele Werthepaare der α und I. — Andre ähnliche Methoden rühren von HOCKIN[2]) her.

Galvanometerconstante, Rollenform, günstigste Wirkung. Die galvanometrische Constante (s. o.), welche bei allen absoluten Bestimmungen und auch bei der Vergleichung der Angabe verschiedener Galvanometer von wesentlicher Bedeutung ist, hängt von der Form der Drahtrollen ab und lässt sich für einfache Fälle berechnen. Hierzu gehört der in der Praxis am häufigsten vorkommende Fall, wo der Drahtraum von zwei coaxialen Cylinderflächen von verschiedenem Radius, aber gleicher Länge eingeschlossen wird, also einen rechteckigen Axenschnitt hat. Der innere Radius sei r_1, der äussere r_2, die Länge $2l$, n die auf die Längeneinheit der Axe kommende Zahl von Windungen, N die Gesammtzahl der Windungen, dann ist für einen Punkt der Axe, der aber vom mittelsten Punkte derselben um x absteht, die Galvanometerconstante

$$c = 2\pi n^2 \left[(x + l) \log \frac{r_2 + \sqrt{r_2^2 + (x + l)^2}}{r_1 + \sqrt{r_1^2 + (x + l)^2}} - (x - l) \log \frac{r_2 + \sqrt{r_2^2 + (x - l)^2}}{r_1 + \sqrt{r_1^2 + (x - l)^2}}\right] \quad (19)$$

und speziell im Mittelpunkte

$$c_0 = N \frac{2\pi}{r},$$

wo zur Abkürzung

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{2d} \log \frac{r_2 + \sqrt{r_2^2 + l^2}}{r_1 + \sqrt{r_1^2 + l^2}}$$

gesetzt ist und hierin wiederum $2d = r_2 - r_1$ die Dicke des Drahtraumes bedeutet. Vergleicht man dieses Resultat mit der Gleichung (5) und den im Anschluss an diese gemachten Bemerkungen, so sieht man, dass die Rolle so wirkt, wie N einfache Drahtringe im Mittelpunkt der Kreisfläche, wenn deren Radius den Werth r hat. Dieser Werth heisst der reducirte Radius der Rolle oder auch der Radius

1) GROTRIAN, WIED. Ann. 31, pag. 624. 1887.
2) HOCKIN, vergl. MASCART u. JOUBERT, El. u. Mag. 2, pag. 244.

der Windung von mittlerer Wirkung; mit dem arithmetischen Mittelwerthe r_0 der beiden Radien r_1 und r_2 stimmt er nicht überein, es ist vielmehr annähernd

$$r = r_0\left[1 + \frac{1}{r_0^2}\left(\frac{l^2}{2} - \frac{d^2}{3}\right)\right].$$

Baut man hiernach unter Benutzung einer bestimmten Drahtlänge L verschiedene Rollen von rechteckigem Axenschnitt, so erhält man verschiedene Werthe von c, also auch verschieden kräftige Wirkungen, und es entsteht somit die Frage, für welche der Rollen diese Wirkung ein Maximum wird, wobei man noch eine der drei Grössen r_1 r_2 l, am besten r_1 als gegeben betrachten kann, so dass man dann auch fragen kann, in welcher Länge man eine gegebene Röhre bewickeln und wieviel Schichten man übereinander wickeln müsse, um mit der Drahtlänge L im Mittelpunkt des inneren Hohlraums die grösste Wirkung zu erzielen. Die Antwort liegt in den Gleichungen

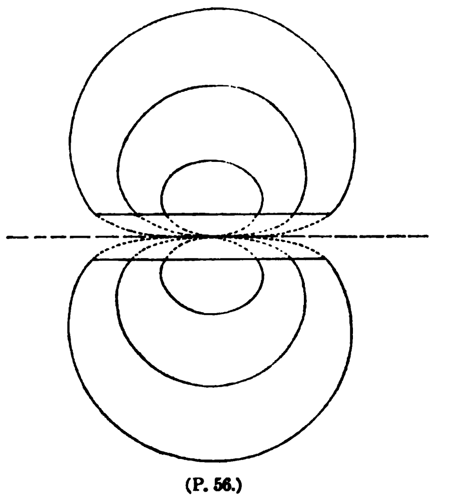
$$\log\frac{r_2+\sqrt{r_2^2+l^2}}{r_1+\sqrt{r_1^2+l^2}} = \frac{3r_2^2-r_1^2}{2r_2\sqrt{r_2^2+l^2}} - \frac{r_1}{\sqrt{r_1^2+l^2}}$$

$$2\pi a^2 l(r_2^2 - r_1^2) = L;$$

das Axenschnitt-Rechteck hat also nicht eine bestimmte Form, sondern diese richtet sich ganz nach dem Verhältniss der beiden gegebenen Grössen r_1 und L. Allgemeiner ist die Frage, welche Form der Axenschnitt, wenn die rechteckige nicht vorgeschrieben ist, haben müsse, damit, bei gleichem Flächeninhalt desselben, die Wirkung die günstigste sei; die Beantwortung erhält man durch die Erwägung, dass es diejenige Form sein wird, bei welcher die Wirkung aller an der Oberfläche liegenden Windungen die gleiche ist, da doch sonst eine Verlegung einiger von ihnen an eine andere Stelle angezeigt wäre, als Form ergiebt sich die Curve mit der Gleichung

$$\rho^2 = a^2 \sin\vartheta,$$

wo ρ der Radiusvector vom Mittelpunkt, ϑ sein Winkel mit der Axe ist; die Curve gleicht einem nach dem Hohlraum zu plattgedrückten Kreise, von der eingeschlossenen Fläche entfällt der grössere Theil auf den Drahtraum, der kleinere Theil auf den inneren Hohlraum, je nach dem Werthe der Constanten a erhält die Rolle eine andere Grösse (Fig. 56). Endlich kann man die Aufgabe noch in der Richtung verallgemeinern, dass man den Draht von variabler Dicke nimmt. Eine ganz andere Frage ist die, wie die Rollen beschaffen sein müssen, um bei gegebener elektromotorischer Kraft e und äusserem Widerstande w die grösste Wirkung zu erzielen, und zwar bei bestimmten Dimensionen des Drahtraums; es handelt sich dabei einerseits um die Rollenform, andererseits um Länge und Dicke des Drahtes. Für nackten Draht oder wenn in den zu vergleichenden Fällen die Dicken der Umhüllung den Drahtdicken proportional sind, so ergiebt sich der allgemeine Satz, dass, unabhängig von der Rollenform, der Rollenwiderstand gleich dem äusseren Widerstande sein muss. Ist jene Bedingung nicht erfüllt, so muss der Rollenwiderstand zum äusseren Widerstande sich verhalten wie die



(F. 56.)

Dicke des nackten zur Dicke des besponnenen Drahtes. Nach diesen Regeln kann man in jedem Falle Länge und Dicke des Drahtes finden, mit dem man eine Rolle zu bewickeln hat. Diese Andeutungen müssen hier genügen, es sei im übrigen auf die Untersuchungen von W. WEBER[1]), SCHWENDLER[2]), H. WEBER[3]), AYRTON und PERRY[4]) und DU MONCEL[5]), sowie auf die graphischen Darstellungen von EEDELMANN[6]) verwiesen.

Verschiedene Beobachtungsmethoden. Es können hier nur die wichtigsten, und auch diese nur in aller Kürze aufgeführt werden:

1) Torsionsmethode. Schon oben bei der Sinusbussole dargelegt.

2) Schwingungsmethode. Die Windungsebene wird senkrecht gegen die Nadelrichtung gestellt, und man beobachtet die Schwingungsdauer für kleine Ablenkungen einmal ohne Strom n_0, sodann mit Strom n; alsdann ist

$$i = \frac{H}{c} \frac{n^2 - n_0^2}{n_0^2}. \tag{20}$$

3) Ablenkungsmethode. Die gewöhnlich bei Tangentenbussolen und Galvanometern benutzte Methode, eventuell, wenn die Dämpfung zu klein ist, unter Berechnung der abgelenkten Lage aus einigen Umkehrpunkten.

4) Ausschlagsmethode[7]). Man beobachtet einfach den ersten Ausschlag α_1 und braucht, wenn die Dämpfung, d. h. das logarithmische Decrement bekannt ist, nicht erst die definitive Ruhelage abzuwarten, da sich die Ablenkung durch die Formel

$$\varphi = \frac{\alpha_1}{1 + e^{-\lambda}} \tag{21}$$

ergiebt; für den Fall, wo die Dämpfung zu vernachlässigen ist, wird einfach $\varphi = \frac{1}{2}\alpha_1$.

5) Multiplikationsmethode. Dient zur Vergrösserung der durch schwache Ströme erzeugten Ablenkungen. Im Augenblicke der Umkehr der Nadel kehrt man auch die Stromrichtung plötzlich um, im Augenblicke der zweiten Umkehr wiederum u. s. w.; ohne Dämpfung würde dabei jeder Ausschlag doppelt so gross wie der vorige ausfallen und die Ausschläge daher unbegrenzt wachsen, in Folge der Dämpfung ist jedoch das Verhältniss der Ausschläge statt 2 nur $1 + e^{-\lambda}$, der Grenzwerth des Ausschlags, Φ, ist ein endlicher, und man hat:

$$\varphi = \Phi \frac{1 - e^{-\lambda}}{1 + e^{-\lambda}}. \tag{22}$$

Man vergleiche hierzu das Schema der Fig. 57a.

6) Ausschlag- oder ballistische Methode für momentane Ströme. Hält der zu messende Strom gar nicht bis zur ersten Umkehr der Nadel an, ist vielmehr seine Zeitdauer im Gegentheil klein gegen die Schwingungsdauer, so gilt natürlich die unter 4) angegebene Formel nicht mehr, man muss dann die der Nadel durch den Stromimpuls ertheilte Geschwindigkeit (s. o. pag. 225) betrachten und erhält für die gesammte entladene Elektricitätsmenge, d. h. für den

---

1) W. WEBER, Abh. Gött. Ges. 10, pag. 26. 1862.

2) SCHWENDLER, Phil. Mag. (4) 31, pag. 364 u. 32, pag. 29. 1866. — POGG. Ann. 130, pag. 574.

3) H. WEBER, POGG. Ann. 137, pag. 121. 1869. — 154, pag. 239. 1875. — 157, pag. 555. 1876.

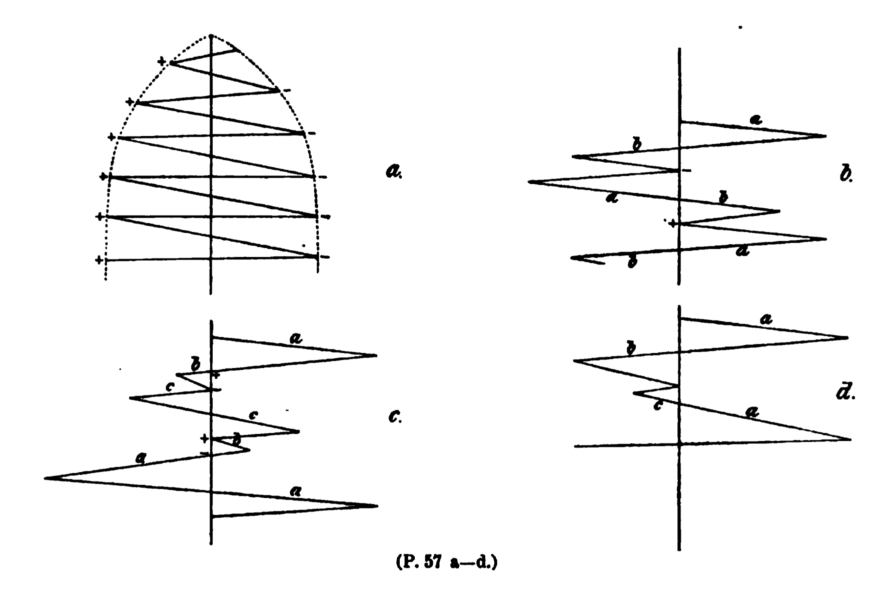
4) AYRTON u. PERRY, J. Soc. tel. Eng. 7, pag. 297. 1878.

5) DU MONCEL, Compt. rend. 77, pag. 368. 1873. — 85, pag. 377. 1877.

6) EDELMANN, Rp. d. Phys. 16, pag. 670. 1880.

7) W. WEBER, El. Maasbest. 2, pag. 342. 1852.





(P. 57 a—d.)

sogen. Integralstrom I (die durchschnittliche Stromstärke i ergiebt sich durch Division mit der Zeitdauer des Impulses):

$$I = \alpha_1 \frac{H}{c} \frac{\tau}{\pi} \sqrt{1 + \frac{\lambda^2}{\pi^2}}\, e^{(\lambda/\pi) arc tg (\pi/\lambda)},$$

wo τ die Schwingungsdauer mit Dämpfung (s. o. pag. 225) ist, und speziell für schwache Dämpfung, wenn T die Schwingungsdauer ist,

$$I = \frac{H}{c} \frac{T}{\pi} \alpha_1 \left(1 + \frac{\lambda}{2}\right), \tag{23}$$

wobei es genügt, λ aus den ersten Ausschlägen zu ermitteln. Es empfiehlt sich sowohl H als λ recht klein zu wählen, die Empfindlichkeit wird dann am grössten und die Formel am genauesten[1]).

7) Auch für Momentanströme kann man das Mutiplikationsverfahren anwenden, indem man in den Augenblicken, wo die Nadel durch Null geht, den Stromimpuls in dem die Bewegung unterstützenden Sinne wirken lässt; man erhält dann einen Grenzwerth des Ausschlages, aus dem man den ersten Ausschlag durch Multiplikation mit $1 - e^{-\lambda}$ und hieraus nach dem Obigen I findet.

8) Zurückwerfungsmethode ebenfalls für Stromimpulse[2]). Man lässt die Nadel auf der einen Seite umkehren, durch null gehen, auf der anderen Seite umkehren und giebt ihr, wenn sie nunmehr wieder durch null geht, einen dem ursprünglichen entgegengesetzten Stoss, sodass sie umkehrt und fährt so nach dem Schema der Fig. 11b fort; in Folge der Dämpfung tritt ein Grenzzustand ein, aber hier mit zwei abwechselnden Ausschlägen a und b. In diesem Falle ist der erste Ausschlag

$$a_1 = \frac{a^2 + b^2}{\sqrt{ab}}\, e^{-\lambda/2}$$

und, wenn man den dem ersten Faktor rechts entsprechenden Winkel α nennt, nach obigem:

[1]) Ueber die Fehlerquellen bei dieser Methode vergl. u. A. Lord RAYLEIGH, Phil. Trans. 1882, 2, pag. 619.

[2]) W. WEBER, Abh. Gött. Ges. 1, pag. 349. — Res. magn. Ver. 1838, pag. 98.

$$I = a \frac{H}{c} \frac{\tau}{\pi} \sqrt{1 + \frac{\lambda^2}{\pi^2}} \, e^{-(\lambda/\pi) \, arctg(\pi/\lambda)} \, . \tag{24}$$

Bei schwacher Dämpfung kommt man besser zum Ziele, wenn man eine gemischte Methode[1]) anwendet, wie sie durch Fig. 11c und in dem besonderen Falle grosser Dämpfung durch Fig. 11d angedeutet ist; die Formeln werden dann verwickelter. Die Zurückwerfungsmethode hat vor der Multiplikationsmethode den Vortheil, dass die Ausschläge nicht so stark wachsen, und dass man etwaige Aenderungen des Nullpunktes während der Beobachtungen besser controlliren kann.

Bei einigen der letztgenannten Methoden wird vorausgesetzt, dass die Stromimpulse genau zur richtigen Zeit ausgeübt werden; da dies nicht streng und nicht immer zu erreichen sein wird, so entsteht die Frage, welche Fehler durch etwaige Verspätungen oder Verfrühungen der Stösse im Resultat auftreten, und man kann in den Kreis der betreffenden Untersuchung event. auch den Einfluss des Umstandes ziehen, dass die Stösse nicht momentan sind, sondern eine gewisse Zeitdauer haben. Diese, nach einem vorausgegangenen Versuche von CHWOLSON[2]), zuerst von DORN[3]) streng durchgeführte Berechnung führt zu dem Ergebnisse, dass sowohl beim Multiplikations- als auch beim Zurückwerfungsverfahren der Grenzwerth der Ablenkung in Folge obiger Fehler zu gross ausfällt, dass aber die betreffende Abweichung meist sehr klein ist und z. B. selbst in dem sehr ungünstigen Falle $\lambda = 1 \cdot 5$, $T = 8$, Verspätung $= 0 \cdot 8$ *sec* (also die Verspätung ein volles Zehntel der Schwingungsdauer) nur etwa 1 ‰, gewöhnlich aber nur Bruchtheile eines Tausendstel des Werthes ausmacht.

9) Beobachtung inconstanter Ströme. Obgleich das Galvanometer wesentlich für die Messung constanter Ströme geeignet ist, so leuchtet doch ein, dass man mit ihm auch Ströme von wechselnder Intensität, also z. B. auch Serien von Entladungen messen kann, wenn nur die Periode der Stromstärke resp. die Aufeinanderfolge der Stösse entweder so langsam ist, dass man sie einzeln beobachten kann, oder so schnell ist, dass das Instrument sich auf die mittlere Ablenkung einstellt. Die Stromstärke kann dabei auch abwechselnd negative und positive Werthe annehmen; wenn aber die äussersten positiven und negativen Werthe gleich gross sind oder wenn gleich starke, abwechselnd positive und negative Stösse erfolgen — wie dies bei den Induktionsströmen und den Wechselströmen der Praxis vorkommt — so ist die mittlere Stromstärke offenbar null, und es tritt dann die von POGGENDORFF[4]) gefundene und von CHRYSTAL[5]) näher studirte, eigenthümliche Erscheinung auf, dass die Nadel in der Nullstellung im labilen, bei einer gewissen Ablenkung nach links oder rechts dagegen im stabilen Gleichgewichte ist — eine Erscheinung, die man als doppelsinnige oder bilaterale Ablenkung bezeichnen kann; ist die Stromstärke gross gegenüber dem magnetischen Feld, so beläuft sich die Ablenkung auf volle 90°, anderenfalls ist sie kleiner oder kann sogar ganz wegfallen.

10) Zeitmessung. Da die Beobachtung des Ausschlages α in Folge Einwirkung eines kurz dauernden Stromes zur Kenntniss des Integralstroms, also des Produktes aus Stromstärke und Zeitdauer z, die Beobachtung der Ablenkung

1) W. WEBER u. ZÖLLNER, Ber. Sächs. Ges. 1880, pag. 77.
2) CHWOLSON, Bull. de St. Pét. 1881, pag. 403.
3) DORN, WIED. Ann. 17, pag. 654. 1882.
4) POGGENDORFF, POGG. Ann. 45, pag. 353. 1838.
5) CHRYSTAL, Phil. Mag. (5) 2, pag. 401. 1876.

φ in Folge Einwirkung eines dauernden Stromes von gleicher Stärke aber zur Kenntniss der Stromstärke selbst führt, so kann man durch Combination beider Beobachtungen jene Zeitdauer bestimmen und findet durch Division der Gleichungen (1) und (23), wenn von der Dämpfung abgesehen wird:

$$z = \frac{T}{\pi} \frac{\alpha}{tang\,\varphi}.$$

Diese Methode kann man dann schliesslich auch für beliebige andere Zeitbestimmungen, insbesondere für sehr kurze Zeiten anwenden, indem man dafür sorgt, dass ein bei Beginn dieser Zeit geschlossener und an ihrem Ende wieder geöffneter Strom durch ein Galvanometer hindurchgeht — ein Gedanke, welcher, zuerst von POUILLET[1]) verwirklicht, später zu sehr mannigfaltigen Apparaten geführt hat und eine Genauigkeit bis zu 0·000001 sec. zu erreichen gestattet (siehe auch Bd. 1, pag. 13).

Elektrodynamometer.

Princip. Wie die Galvanometer auf der Wirkung zwischen Stromkreisen und Magneten, so beruhen die Elektrodynamometer auf der Wirkung zwischen Stromkreisen und Stromkreisen oder, in einem in neuester Zeit verwirklichten Falle, auf der Wirkung zwischen Stromleitern und weichen Eisenkörpern. Die eigentlichen Dynamometer bestehen im wesentlichen aus einer festen, in die Ebene des magnetischen Meridian fallenden und einer senkrecht zu ihr in der Ruhelage befindlichen, drehbar aufgehängten Rolle. Schickt man durch die feste Rolle den Strom i_1, durch die bewegliche den Strom i_2, so sucht die elektrodynamische Kraft die bewegliche Rolle in die Ebene der festen hineinzudrehen, so dass die Ströme in beiden in demselben Sinne circuliren, und diese Kraft hängt von dem bereits stattfindenden Ablenkungswinkel φ aus der Ruhelage, der Windungsfläche f der beweglichen Rolle, dem Durchschnittswerth der galvanometrischen Constante der festen Rolle für die Orte der beweglichen und von den Stromstärken nach der Formel

$$D = i_1 i_2 f c \cos\varphi$$

ab. Man kann nun, entsprechend der Methode der Torsionsbussole und der Tangentenbussole in zweierlei Weise verfahren. Entweder man tordirt den Kopf der Aufhängung um einen derartigen Winkel α, dass die bewegliche Rolle wieder in ihre ursprüngliche Lage zurückgeführt wird, oder man beobachtet die Ablenkung φ, welche sich von selbst herstellt. Welche Gegenkräfte dann ins Spiel treten, hängt von der Art der Aufhängung ab, ob diese nämlich unifilar oder bifilar ist; im ersten Falle ist das Gegenmoment, also das Torsionsmoment mit α bezw. φ proportional, im zweiten Falle setzt es sich aus dem Moment der Schwere und dem Torsionsmoment zusammen und ist, da man letzteres bei geeigneter Anordnung vernachlässigen kann, mit $\sin\alpha$ bezw. $\sin\varphi$ proportional. Bei Anwendung des Torsionsverfahrens wird dabei in dem obigen Ausdrucke für D der Winkel $\varphi = 0$, und es tritt eine weitere Gegenkraft nicht auf, bei dem Ablenkungsverfahren dagegen tritt, da eben hier die abgelenkte Rolle schief gegen den Meridian steht, noch die Wirkung des Erdmagnetismus hinzu, oder kommt eventuell in Abzug, eine Wirkung, welche, ausser mit H und $\sin\varphi$, auch mit i_2 proportional ist.

Auf diese Weise erhält man folgendes Schema von Formeln:

---

[1]) POUILLET, Compt. rend. 19, pag. 1384. 1844.

	Torsionsverfahren	Ablenkungsverfahren
unifilar	$i_1 i_2 f c = c_1 \alpha$	$i_1 i_2 f c \cos\varphi = c_1 \varphi + f i_2 H \sin\varphi$
bifilar	$i_1 i_2 f c = c_2 \sin\alpha$	$i_1 i_2 f c \cos\varphi = (c_2 + f i_2 H) \sin\varphi$

Um nun die Stärke eines Stromes i zu messen, schickt man diesen Strom nach einander durch beide Rollen, sodass $i_1 = i_2 = i$ wird und findet für die Torsionsmethode unmittelbar:

$$\text{(unifilar):}\quad i = \sqrt{\frac{c_1}{fc}\,\alpha}, \qquad \text{(bifilar):}\quad i = \sqrt{\frac{c_2}{fc}\,\sin\alpha}.$$

Für die Ablenkungsmethode gestaltet sich dagegen das Resultat wesentlich complicirter, da der Erdmagnetismus hier vorkommt und die Stromstärke durch die Wurzeln einer gemischten quadratischen Gleichung dargestellt wird. Es ist daher von Vortheil und für einige Anwendungen sogar unumgänglich, es so einzurichten (durch Stärkung des ersten oder Schwächung des zweiten Gliedes rechterseits), dass man das erdmagnetische Glied vernachlässigen oder mindestens von i_2 unabhängig setzen, und die dann bleibende Constante, unter Ersetzung des *sin* durch φ (bei unifilarer Aufhängung) mit in c_1 bezw. c_2 hineinnehmen kann; alsdann wird:

$$\text{(unifilar):}\quad i = \sqrt{\frac{c_1}{fc}\,\frac{\varphi}{\cos\varphi}}, \qquad \text{(bifilar):}\quad i = \sqrt{\frac{c_2}{fc}\,\tan\varphi}.$$

Uebrigens gelten diese Formeln mit Strenge nur, wenn die ursprüngliche Einstellung beider Rollen eine exakte ist, andernfalls muss man die beiden Abweichungswinkel α und β in die Formeln einführen; für kleine Abweichungen kann man sich aber dadurch helfen, dass man, ähnlich wie bei der Tangentenbussole, den Strom umkehrt, und zwar hier entweder in der einen oder der anderen oder in beiden Rollen, und aus den vier so erhaltenen Werthen von α bezw. φ das Mittel nimmt. Will man endlich absolute Messungen machen, so muss man die beiden Rollen so construiren, dass man f und c theoretisch angeben kann, oder man muss diese Grössen auf elektrischem Wege bestimmen, oder endlich das Instrument mit einem anderen absoluten vergleichen. — Eine eingehende Theorie der Elektrodynamometer hat J. FRÖHLICH[1]) geliefert.

Anwendungen. Die wichtigste Eigenschaft des Elektrodynamometers ist die, dass die beobachteten Grössen nicht i, sondern i^2 liefern, dass man also mit ihm nicht nur die Intensität constanter, sondern auch diejenige von Wechselströmen messen kann, welche, da ihre mittlere algebraische Stromstärke null ist, auf das Galvanometer nicht wirken (s. o.). Eine zweite Anwendung ist die zur gleichzeitigen Messung der Stärke i und Dauer z kurz dauernder Ströme; zu diesem Zwecke schaltet man ein Dynamometer und eine Tangentenbussole hintereinander, schickt einmal den Stromimpuls und sodann einen constanten Strom von der Stärke 1 hindurch (event. ist mit seiner Stromstärke zu dividiren), beobachtet die Ausschläge φ und φ' im ersten, die Ablenkungen δ und δ' im zweiten Falle, ausserdem aber die Schwingungsdauer der Rolle und der Nadel, t und t', alsdann ist angenähert

$$i = \frac{\varphi}{\varphi'}\,\frac{\delta'}{\delta}\,\frac{t}{t'} \qquad Z = \frac{1}{\pi}\,\frac{\varphi'^2}{\varphi}\,\frac{\delta}{\delta'^2}\,\frac{t'^2}{t}.$$

Verschiedene Constructionen. Die theoretischen Grundlagen und die Construction des Elektrodynamometers verdankt man W. WEBER[2]). Bei seinem

[1]) J. FRÖHLICH, Allg. Theorie der Elektrodynamometer. Budapest u. Berl. 1888.

[2]) W. WEBER, Elekt. Maassbest. Bd. I. 1846.



Apparat besteht die feste Rolle aus 3500 Windungen 0·7 *mm* dicken Kupferdrahtes, für die bifilar aufgehängte Rolle sind diese Zahlen 5000 bezw. 0·4, mit der letzteren ist ein Spiegel zur Ablesung verbunden; die Aufhängedrähte muss man, um dauernde Torsionen zu vermeiden, recht hart wählen. — Durch unifilare Aufhängung und constructive Einzelheiten unterscheidet sich von dem genannten das Dynamometer von WIEDEMANN[1]) und EDELMANN, an welches wiederum das namentlich zur Messung von Wechselströmen sehr kurzer Periode construirte Dynamometer von F. KOHLRAUSCH[2]) anschliesst. Bei allen diesen Apparaten ist darauf zu achten, dass die Stromzufuhr zur beweglichen Rolle deren Beweglichkeit nicht beeinträchtigt, und es ist eventuell durch Klopfen, leichte Erschütterungen u. s. w. nachzuhelfen. Die Stromzufuhr erfolgt entweder durch besondere oder durch die Aufhängedrähte, die dabei zuweilen benutzten Quecksilbernäpfe müssen vor Oxydschichten sorgfältig bewahrt werden. — Andere Apparate dieser Art sind wesentlich für die Praxis bestimmt, also zur Messung starker Wechselströme, sie enthalten daher nur wenige Windungen dicken Drahtes (bei dem Instrument von SIEMENS und HALSKE besteht z. B. die bewegliche Rolle nur aus einem einzigen Rechteck), die Ablesung erfolgt direkt mittelst eines Zeigers. — Ebenfalls für die Praxis resp. Demonstration, aber für schwache, z. B. Telephonströme bestimmt ist das Instrument von ADER[3]).

Der Gedanke, von dem oben erwähnten Einflusse der Ablenkungen auf die Form der bestimmenden Gleichung sich unabhängig zu machen, ist von O. FRÖLICH[4]) ausgegangen und hat seine Verwirklichung einerseits in dem Dynamometer von J. FRÖHLICH[5]), andererseits in dem von SIEMENS und HALSKE[6]) gefunden. Der Gedanke besteht darin, dass man der festen Rolle (J. FRÖHLICH) oder beiden Rollen Kugelgestalt giebt, sie concentrisch anordnet und die Drahtwindungen in Parallelkreisen von gleichem Ebenenabstand ausführt (O. FRÖLICH). In diesem Falle ist das Feld im Innern der festen Rolle nahezu homogen, d. h. die Wirkung für alle Punkte dieselbe, in dem Falle zweier Kugeln wird das Drehungsmoment

$$D = \frac{32}{9}\pi^2 n_1 n_2 r_2^3 i_1 i_2 \sin\vartheta,$$

wo die n die Zahl der Windungen pro Längeneinheit der Axe, r_2 den Radius der beweglichen Kugel und ϑ den Winkel zwischen den beiden Stromaxen bedeutet (der Radius der festen Rolle kommt nicht vor). Das hierauf basirte Instrument von SIEMENS und HALSKE gestattet, wie man sieht, die Strommessung in sehr einfacher Weise; übrigens ist hier die feste Rolle nur im Innern kugelförmig begrenzt, ausserdem besteht sie aus zwei zusammenzuschiebenden Hälften; die bewegliche Rolle hängt an einem sehr feinen Platindraht, durch ihn tritt der Strom ein, durch einen unteren Spiraldraht aus; Spiegelablesung, Wasserdämpfung.

Die Empfindlichkeit der Dynamometer hängt natürlich von sehr vielen Umständen ab; bei dem KOHLRAUSCH'schen giebt ein Strom von 0·00006 Amp. noch 1 *mm* Ausschlag bei 2 *m* Skalenabstand, der Apparat von SIEMENS und HALSKE nach FRÖLICH giebt, durch die Ruftrompete des Telephons angeregt, einen Ausschlag über die ganze Skale.

---

1) WIEDEMANN, Galvanismus, 2. Aufl. Bd. II, Thl. 2, pag. 296. 1874.
2) F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 18, pag. 556. 1882.
3) ADER, Lum. él. 10, pag. 159. 1880.
4) O. FRÖLICH, POGG. Ann. 143, pag. 643. 1871.
5) J. FRÖHLICH, WIED. Ann. 8, pag. 563. 1878.
6) SIEMENS u. HALSKE, El. Z. 2, pag. 14. 1881.

Eine besondere Modification der eigentlichen Dynamometer ist der Apparat von Börnstein[1]). Durch den Strom wird die in bestimmter Lage befindliche Rolle so gedreht, dass ein Gewicht gehoben wird, bis zwischen beiden Kräften Gleichgewicht eintritt. Das Eigenthümliche ist, dass der Ablenkungswinkel nicht das Quadrat, sondern die Stromstärke selbst ergiebt, und dass er trotzdem von der Richtung des Stromes unabhängig ist.

Nadeldynamometer von Bellati und Giltay. Das Princip dieses Instrumentes rührt von Bellati[2]), die erste Anwendung von Vicentini, die geeignetste und am meisten verbreitete Form der Ausführung von Giltay[3]) her. Ein in der Windungsebene von Stromleitern hängendes Eisenstäbchen wird, wenn es nicht magnetisch wird, vom Strom nicht abgelenkt; wird andererseits das Stäbchen in die Meridianebene, die Windungsebene senkrecht dazu gestellt, so wird das Stäbchen magnetisirt, aber, da es schon die äusserste Ablenkung besitzt, ebenso wenig wie vorhin abgelenkt; in den Zwischenstellungen wird folglich das Stäbchen sowohl magnetisirt als auch abgelenkt werden, und zwar stets nach derselben Seite, da mit der Stromrichtung auch seine Pole sich umkehren. Wie man sieht führt diese Idee, obwohl nicht elektrodynamischen Charakters, doch zu einem Instrumente, welches ebenso wie die eigentlichen Elektrodynamometer zur Messung von Wechselströmen geeignet ist. Bildet die Eisennadel ursprünglich einen Winkel von 45° mit den Windungen, und wird sie durch den Strom i, der ihr ein mit $m\,i$ proportionales magnetisches Moment ertheilt, um den Winkel α von der Windungsebene weiter entfernt, so ist das Drehungsmoment des Stromes

$$D = Cmi^2 \sin(45 - \alpha) \cos(45 - \alpha);$$

ist die Eisennadel bifilar aufgehängt, so ist das Gegenmoment mit $\sin\alpha$ proportional, und folglich wird

$$i = \sqrt{C\frac{2\sin\alpha}{1 - 2\sin^2\alpha}} = \sqrt{2C\sin\alpha} = \sqrt{C's};$$

letztere beiden Ausdrücke, wenn s die Skalenablenkung bedeutet, für kleine Ablenkungen giltig. Die Bestimmung der Constanten C (bezw. C') muss durch Vergleichung mit einem absoluten Instrument ausgeführt werden. — In der Giltay'schen Ausführung besteht die Rolle aus 2400 Windungen 0·1 *mm* starken Kupferdrahtes, der im ganzen 408 Ohm Widerstand hat, aber auch theilweise resp. in Parallelschaltung der einzelnen Abtheilungen benutzt werden kann. Die Eisennadel ist durch ein Bündel sorgfältig geglühter Eisendrähte von 18 *mm* Länge und 0·4 *mm* Dicke ersetzt, an der Drehungsaxe ist der Spiegel verstellbar befestigt, die beiden zur Aufhängung dienenden Coconfäden sind 30 *cm* lang und nur 0·3 *mm* von einander entfernt; die Schwingungsdauer beträgt etwa 15 Sekunden; um den Nullpunkt constant zu erhalten, muss man Temperaturschwankungen möglichst ausschliessen. Die Empfindlichkeit des Apparates ist so gross, dass man bei ganz leisem Ansprechen eines Siemens'schen Telephons noch einen Ausschlag von 100 *mm* bei 2 *m* Skalenabstand erhält. — Bringt man die Windungsebene in den magnetischen Meridian, das Eisenbündel in die hierzu senkrechte Lage, so verwandelt man das Instrument in ein Galvanometer von eigenthümlicher Wirkungsart, indem nämlich der Strom lediglich zur Magnetisirung, zur Ablenkung dagegen der Erdmagnetismus, der doch bei den gewöhnlichen Galvano-

---

[1]) Börnstein, Wied. Ann. 34, pag. 398. 1888.

[2]) Bellati, Atti R. Ist. Ven. (6) 1, pag. 563. 1883.

[3]) Giltay, Wied. Ann. 25, pag. 325. 1885.

metern der Ablenkung entgegenwirkt, benutzt wird; das Instrument ist dann recht empfindlich (0·000001 Amp. geben etwa 6 *mm*/2 *m* Ablenkung) und kann durch Verstärkung des Erdmagnetismus mittelst permanenter Magnete noch empfindlicher gemacht werden; die Stromstärke ist $i = C \sin\alpha / \cos^2\alpha$, also für kleine Ablenkungen mit der Skalenablenkung proportional[1]).

Stromwaagen.

Princip. Den bisher behandelten Strommessern, welche auf die Messung eines Winkels führen, stehen die Stromwaagen gegenüber, bei denen das bewegliche System am Ende eines Waagebalkens angebracht ist und durch die Wirkung eines festen Systems herabgezogen werden würde, wenn man nicht durch Auflegen von Gewichten am anderen Ende des Waagebalkens die gedachte Wirkung aufhöbe. Je nachdem es sich um die Wirkung zwischen Stromkreisen und Magneten oder um die Wirkung zwischen Stromkreisen und Stromkreisen handelt, erhält man die elektromagnetischen Waagen, welche den Galvanometern, oder die elektrodynamischen Waagen, welche den Elektrodynamometern entsprechen.

Elektromagnetische Waage. In der ihr von ihrem Erfinder A. BECQUEREL[2]) gegebenen Form ist an einem Ende des Waagebalkens ein Magnet vertikal aufgehängt und darunter eine Rolle gestellt, derart, dass ihre Axe die Verlängerung des Magneten bildet, wobei es vortheilhaft ist, Magnet und Rolle länglich zu wählen. Je nach Strom- oder Polrichtung findet Anziehung oder Abstossung statt, und sie ist am stärksten, wenn der Mittelpunkt des Magneten einen bestimmten Abstand vom Mittelpunkt der Rolle hat; diesen Abstand hat man zu wählen, um die grösste Empfindlichkeit zu erlangen, wobei man zugleich den Vortheil hat, dass diese Empfindlichkeit constant ist. Das Gewicht p, welches man auf die Waagschale an der anderen Seite legen muss, um die ursprüngliche Stellung wieder herzustellen, würde mit der Stromstärke proportional sein, wenn der Strom nicht zu dem dauernden Magnetismus des Stabes noch einen mit der Stromstärke proportionalen temporären Magnetismus hinzufügte; in Folge dessen ist:

$$p = (a \pm bi)i,$$

und man muss die Constanten a und b durch Versuche bestimmen. Die beiden Grenzfälle sind der, in welchem i sehr klein, und der, in welchem der Stab ursprünglich unmagnetisch ist. In jenem Falle wird i mit p proportional, und der Apparat eignet sich zur Messung schwacher constanter Ströme, in diesem Falle, der offenbar dem BELLATI'schen Dynamometer zur Seite zu stellen ist, wird i proportional mit $\sqrt{p}$ und man kann so die Stärke von Wechselströmen, aber auch die von kräftigen constanten Strömen messen, in beiden Fällen ist empirische Aichung und Graduirung erforderlich. Eine Verdoppelung der Wirkung erhält man, wenn man nach LENZ und JACOBI[3]) an beide Enden Waagschalen, an jede derselben einen Magnetstab anhängt und auf jeden eine Rolle wirken lässt in der Weise, dass der eine Stab ebenso hoch über seiner Rolle wie der andere

[1]) Vergl. übrigens BEHN-ESCHENBURG, Unters. üb. d. GILTAY'sche Dynamometer, Zürich 1889, wo eine nach der allgemeinen Erfahrung wohl zu ungünstige Ansicht über das Instrument ausgesprochen wird.

Ein Apparat, der zwischen einem Galvanometer und einem BELLATI'schen Dynamometer in der Mitte steht, wird von CHEESMAN empfohlen: Sill. Journ. (3) 28, pag. 117. 1884.

[2]) BECQUEREL, Compt. rend. 5, pag. 35. 1837. — POGG. Ann. 42, pag. 307.

[3]) LENZ u. JACOBI, POGG. Ann. 47, pag. 227. 1839.

unter der seinigen hängt. Eine noch andere Anordnung hat GUTHRIE[1]) getroffen.

Elektrodynamische Waage. Eine solche wurde zuerst von CAZIN[2]), bald darauf von JOULE[3]) construirt, und sie hat seitdem zahlreiche Formen erhalten. Auch hier ist die Wirkung zwischen der an dem Waagebalken hängenden und der festen Rolle für einen gewissen Abstand ihrer Mittelpunkte am grössten, und man thut gut denselben zu wählen. Die Stromstärke ist hier mit der Quadratwurzel aus dem zur Wiederherstellung der Anfangslage der Waage erforderlichen Gewichte proportional, man kann also constante und Wechselströme messen. Wenn die Stromleiter einfache Windungen von bestimmter geometrischer Gestalt sind, z. B. rechteckig oder kreisförmig, so kann man auch die Constante und damit die absolute Stromstärke messen, andernfalls erhält man letztere durch vergleichende Graduirung. Bei der elektrodynamischen Stromwaage von CAZIN besteht der hängende Stromleiter aus 8, der feste aus 48 quadratischen, concentrischen, in einer Ebene liegenden Windungen. — JOULE wendet ein System von drei Rollen an, die gleiche Grösse haben, auf einer gemeinsamen Axe liegen und sämmtlich in flachen Spiralen bestehen; die Stromstärke ist

$$i = \frac{1}{2l}\sqrt{\frac{fgp}{\pi}}(1 + a),$$

wo l die Drahtlänge, f die Fläche jeder Rolle, p das Ausgleichsgewicht und a eine durch Vergleichung mit einem andern Instrument zu bestimmende Correctionsgrösse ist. — v. HELMHOLTZ[4]) verstärkt die Wirkung, indem er an beiden Hebelarmen Rollen anbringt, jede mit einer gleich hohen aber weiteren festen Rolle umgiebt und den Strom so hindurchleitet, dass die eine bewegliche Rolle herunter, die andre hinaufgezogen wird; die Stromzuleitung erfolgt durch Streifen von Rauschgold, welche sehr wenig Widerstand besitzen und die Bewegung nicht hemmen. Die Empfindlichkeit wird hierdurch so gross, dass ein Strom, der die Kraft von 1 g erzeugt, bis auf $\frac{1}{2000}$ seines Werthes gemessen werden kann. — Bei MASCART[5]) befindet sich eine lange Rolle zwischen zwei gleichen andern Rollen, derart dass ihr unteres Ende in die Symmetrieebene der festen Rollen fällt. — Das Instrument von PELLAT[6]) besteht aus einer langen Spirale mit horizontaler Axe und einer in ihr schwebenden kleinen mit vertikaler Axe, die, am Ende eines Waagebalkens befestigt, bei Stromdurchgang durch beide Spiralen sich horizontal zu stellen sucht; es ist:

$$i = \sqrt{\frac{glep}{\pi^2 d^2 Nn(1-a)}},$$

wo N und n die Windungszahlen, d der Durchmesser der einfachen Drahtlage der kleineren, e der Abstand zweier Lagen der grösseren Spirale, l der Abstand der Schneiden, a ein Correctionsglied ist, das desto kleiner wird, je länger die grosse Spirale ist. — Andere elektrodynamische Waagen rühren von LALLEMAND[7]),

---

[1]) GUTHRIE, Phil. Mag. (4) 48, pag. 296. 1874.

[2]) CAZIN, Ann. chim. phys. (4) 1, pag. 257. 1864. — Vergl. auch Rep. d. Phys. 1, pag. 42. 1866.

[3]) JOULE, Rep. Brit. Ass. 1864. — Scient. pap. 1, pag. 584.

[4]) v. HELMHOLTZ, WIED. Ann. 14, pag. 52. 1881. — Wiss. Abh. 1, pag. 922.

[5]) MASCART, J. de Phys. (2) 1, pag. 109. 1882.

[6]) PELLAT, Lum. él. 23, pag. 151. — Compt. rend. 103, pag. 1189. 1886.

[7]) LALLEMAND, Ann. chim. phys. (3) 32, pag. 432. 1851.

MAXWELL[1]), BLYTH[2]), Lord RAYLEIGH[3]) u. s. w. her; die beiden letztgenannten sind zu absoluten Messungen ganz besonders geeignet.

Praktische Stromwaagen. In der Richtung, die Wägung elektrischer Ströme für die wissenschaftliche und technische Praxis nutzbar zu machen, ist insbesondere Sir. W. THOMSON[4]) unausgesetzt thätig gewesen, und man verdankt ihm die Construction der verschiedensten, theils zu absoluten, theils zu vergleichenden Messungen geeigneten, theils mit Gewichten, theils mit Zeigern, theils nach gemischten System functionirenden, endlich theils auf schwache, theils auf starke, constante und Wechsel-Ströme berechneten Apparate (Milliamperewaage, Amperewaage, Kiloamperewaage, ferner »elektrodynamische Normalwaage«, Eisenkugel-Amperemeter, Normal-Amperemeter u. s. w.), die meist eine directe Ablesung der Stromstärke gestatten und relativ grosse Genauigkeit besitzen. — Ferner gehören hierher die in der Technik in zahlreichen Formen gebräuchlichen Federgalvanometer, welche den Federwaagen in der Mechanik entsprechen; bei dem Instrument von F. KOHLRAUSCH[5]) z. B. wird eine an einer Spiralfeder hängende Eisenröhre, bezw. ein Eisenstab oder (für schwache Ströme) ein Stahlmagnet in eine Spirale hineingezogen, und zwar fast aperiodisch; die Stromstärke wird direkt abgelesen. Andere solche Apparate haben HUMMEL, UPPENBORN, JÜLLIG, SIEMENS und HALSKE u. s. w. construirt.

Alle diese Apparate müssen natürlich empirisch graduirt werden, und zwar nach längerem Gebrauche von neuem, da die Federn sich mit der Zeit verändern. W. KOHLRAUSCH[6]) hat aber gezeigt, dass sich diese Aenderungen in sehr mässigen Grenzen halten und bei einiger Vorsicht den Gebrauch der Apparate für praktische Zwecke durchaus nicht beeinträchtigen.

Voltameter.

Die voltametrische Strommessung besteht in der Wägung oder Volumenmessung eines durch den Strom aus einer Verbindung abgeschiedenen Bestandtheils, sie beruht auf dem von FARADAY gefundenen Satze, dass die von einem Strome hervorgerufene chemische Wirkung der durch den Zersetzungsapparat hindurchfliessenden Elektricitätsmenge proportional ist. Unmittelbar erhält man also nach dieser Methode den Integralstrom für eine bestimmte Zeit; dividirt man aber durch diese Zeit, so findet man auch die mittlere, und, wenn der Strom während dieser Zeit constant ist, sogar die wahre Stromstärke. Die Beobachtung läuft also auf eine möglichst genaue Gewichts- oder Volumenbestimmung einerseits und Zeitbestimmung andererseits hinaus; ausserdem aber muss man, wenn die Messung eine absolute sein soll, den Zahlenfaktor a in der Gleichung

$$i = \frac{p}{at}$$

(p Gewicht, t Zeit) kennen, also das elektrochemische Aequivalent des in dem betreffenden Apparate aus der Verbindung abgeschiedenen Körpers. Je nach der

[1]) MAXWELL, Phil. Trans. 1868, pag. 643. — El. u. Magn. 2, pag. 462. — Dieser wie der vorhergehende Apparat sind nicht Schwere-, sondern Torsionswaagen.

[2]) BLYTH, Nat. 34, pag. 508. — Proc. Edinb. Soc. 1885, pag. 650.

pag. 192. 1887, pag. 839 u. 1888, pag. 122, 206. — Lum. él. 35, pag. 128 u. 37, pag. 39.

[3]) Lord RAYLEIGH, Phil. Trans. 1884, 2, pag. 412.

[4]) W. THOMSON, Lum. él. 18, pag. 1. 1885 u. 24, pag. 501. 1887. — Beibl. 1886,

[5]) F. KOHLRAUSCH, El. Z. 1884, pag. 13 u. 1887, pag. 160. — WIED. Ann. 27, pag. 403. 1886.

[6]) W. KOHLRAUSCH, El. Z. 1886, pag. 323.

Wahl dieses Körpers treten dabei mehr oder weniger erhebliche Fehlerquellen auf, sie machen die einzige Schwierigkeit der Methode aus, und nach ihnen kann man die verschiedenen Voltameter in Bezug auf ihre Zuverlässigkeit abschätzen. Ausserdem wird natürlich die Genauigkeit mit t wachsen und zwar sowohl wegen der genaueren Messung von t als auch der von p.

Wasservoltameter oder Knallgasvoltameter. Das Voltameter darf nicht mit reinem Wasser gefüllt werden, da dieses den Strom weder leitet noch von ihm zersetzt wird, sondern es muss hierzu angesäuertes Wasser verwendet werden, und zwar nimmt man fast allgemein verdünnte Schwefelsäure (1 Gewichtstheil reine Schwefelsäure auf 4 Gewichtstheile Wasser oder 1 Vol. Schwefelsäure auf 7·5 Vol. Wasser, spec. Gew. etwa 1·14); als Elektroden nimmt man Platinplatten oder Spitzen, da diese nicht angegriffen werden. Verschiedene Formen des Apparates erhält man, wenn man die abgeschiedenen Gase, Wasserstoff und Sauerstoff, deren Volumina sich wie 2:1 verhalten, entweder gemeinschaftlich, also als Knallgas, oder getrennt (wobei man meist nur den Wasserstoff misst und mit $\frac{3}{2}$ multiplicirt), aufhängt, und zwar wiederum entweder in kleineren oder in grösseren Mengen (je nach der Stromstärke und der beabsichtigten Genauigkeit), endlich je nachdem man das Volumen der abgeschiedenen Gase bestimmt und hieraus, unter Berücksichtigung von Druck und Temperatur das bezügliche Gewicht ableitet oder aber das Wasser, praktisch genommen also das Voltameter mit seinem flüssigen Inhalt vor dem Versuche und nachher, nachdem man die Zersetzungsprodukte fortgeleitet hat, wägt. Nach letzterem Gesichtspunkte kann man zwischen Volumenvoltametern und Gewichtsvoltametern unterscheiden. Die ersteren (z. Thl. aber auch die letzteren) sind mehreren Fehlerquellen unterworfen; es bilden sich nämlich, ausser Wasserstoff und Sauerstoff, auch noch andere Stoffe, insbesondere Wasserstoffsuperoxyd, Ozon, schweflige Säure, eine Fehlerquelle, die man stark herabmindern kann, wenn man den Apparat auf 40—50° erhitzt; ferner werden Gasmengen im Wasser absorbirt, und zwar nach BUNSEN bis zu 3 % für den Sauerstoff, bis zu 2 % für den Wasserstoff, wogegen man sich entweder durch Aufsaugung mittelst einer Quecksilberluftpumpe oder dadurch hilft, dass man durch vorheriges Hindurchschicken des Stroms während einer passenden Zeit den Sättigungszustand bereits zu Beginn des eigentlichen Versuchs herstellt.

Als Repräsentant der Volumenvoltameter sei, unter Hinweis auf die älteren Apparate von FARADAY, BUNSEN, MOHR, THURY u. s. w., das Voltameter von F. KOHLRAUSCH[1]) angeführt, das sich bei einem Widerstande von 0·03 Ohm zur Messung von Strömen bis zu 30 Amp. eignet, aber auch in anderen Grössen hergestellt werden kann. Es besteht im wesentlichen aus einer aus einem Gefässe hervorragenden Messröhre. Um die Stromstärke in Ampère zu erhalten, hat man die Zahl der in 1 *sec* abgeschiedenen *ccm* Knallgas mit 5 zu multipliciren und hieran eine von Druck und Temperatur abhängige Correktion anzubringen, unter Druck den Barometerstand, vermindert um die dem Flüssigkeitsdruck entsprechende Grösse, also vermindert um $h/12$ (h Niveauunterschied in der Messröhre und im Gefässe) verstanden; Tabellen für diese Correktion pro Einheit des Volumens findet man in den praktischen Handbüchern, hier muss folgender Auszug genügen

1) F. KOHLRAUSCH, El. Z. 1885, pag. 190.



	$p =$ 700	710	720	730	740	750	760
$t = 10°$	+ 0·009	+ 0·024	+ 0·038	+ 0·053	+ 0·068	+ 0·082	+ 0·097
12°	+ 0·001	+ 0·015	+ 0·029	+ 0·044	+ 0·059	+ 0·073	+ 0·088
14°	− 0·008	+ 0·006	+ 0·020	+ 0·035	+ 0·049	+ 0·064	+ 0·078
16°	− 0·017	− 0·003	+ 0·011	+ 0·026	+ 0·040	+ 0·054	+ 0·068
18°	− 0·026	− 0·012	+ 0·002	+ 0·016	+ 0·030	+ 0·045	+ 0·059
20°	− 0·035	− 0·021	− 0·007	+ 0·007	+ 0·021	+ 0·035	+ 0·049
22°	− 0·044	− 0·031	− 0·017	− 0·003	+ 0·011	+ 0·025	+ 0·039
24°	− 0·054	− 0·040	− 0·026	− 0·012	+ 0·001	+ 0·015	+ 0·029

Diese Berechnungsweise gilt übrigens, eventuell mit leicht ersichtlichen Modifikationen, auch für die verwandten Voltameter. Allgemein dient zur Umrechnung auf absolutes Maass die Angabe, dass ein Strom von 1 Amp. in 1 *sec* 0·0933 *mg* Wasser zersetzt.

Gewichts-Wasservoltameter sind nach dem Vorgange von BUNSEN[1]) neuerdings ebenfalls vielfach construirt worden, z. B. von LEDINGHAM[2]). Auch hier muss man ähnliche Vorsichtsmaassregeln treffen wie oben, insbesondere die erste Wägung des Apparates erst vornehmen, nachdem der Strom schon einige Zeit hindurchgegangen ist, die gelösten Gasmengen durch Auspumpen beseitigen, die frei zurückgebliebenen Gase durch Luft verdrängen u. s. w.

Silbervoltameter. Es ist dies der feinste aller einschlägigen Apparate, seine Angabe verdankt man POGGENDORFF. Als Kathode, wo der Strom austritt und das Silber sich niederschlägt, verwendet man Platin, und zwar am besten in Gestalt eines Platintiegels, in dem die Lösung sich befindet, anderenfalls ein in ein beliebiges Gefäss hinabhängendes Platinblech. Als Anode, wo der Strom eintritt, ebenfalls Platin zu verwenden ist deshalb nicht vortheilhaft, weil dann die Lösung immer silberärmer wird; besser ist es, einen Silberstab anzuwenden, der sich mit der Zeit und zwar entsprechend dem Niederschlage an der Kathode, auflöst, wobei man jedoch durch geeignete Vorkehrungen verhindern muss, dass Metallstückchen direkt in die Lösung hineinfallen oder sich gar an der Kathode ansetzen; unter diesen Umständen kann man dann auch den Gewichtsverlust der Anode als Controlle für den Gewichtszusatz der Kathode benutzen. Als Lösung verwendet man am besten eine solche von salpetersaurem Silber (3 Gewichtstheile auf 7 Gewichtstheile Wasser) oder auch eine solche von Chlorsilber. Die Zeitdauer des Versuches darf man wieder nicht zu klein wählen, den Tiegel muss man vor den Wägungen sorgfältig reinigen und trocknen. Die Umrechnung auf absolutes Maass ist gegenwärtig mit grosser Genauigkeit gesichert, da die von Lord RAYLEIGH und Mrs. SIDGWICK[3]) einerseits und von F. und W. KOHLRAUSCH[4]) andererseits mit allen Cautelen durchgeführte Messung von a, d. h. des elektrochemischen Aequivalents des Silbers, zu dem übereinstimmenden Werthe 1·118 *mg* pro *sec*, also 67·1 *mg* pro Minute geführt hat.

Kupfervoltameter. Von anderen Metallen findet am häufigsten das Kupfer Anwendung. Als Anode benutzt man ein oder zwei Kupferbleche, letztere parallel hängend und geschaltet, als Kathode, zwischen beide gehängt, ein Platinblech oder ebenfalls ein Kupferblech, als Flüssigkeit eine nicht ganz concentrirte Lösung

1) BUNSEN, POGG. Ann. 91, pag. 620. 1854.

2) LEDINGHAM, El. Z. 1884, pag. 275.

3) Lord RAYLEIGH u. Mrs. SIDGWICK, Phil. Trans. 1884. 2, pag. 411. — Vergl. auch MASCART, Journ. de Phys. (2) 1, pag. 109. 1882 und 3, pag. 283. 1884.

4) F. u. W. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 27, pag. 1. 1886.

von reinem Kupfervitriol; nach dem Versuch muss man die mit Kupfer bedeckte Platte unmittelbar in reines kochendes Wasser tauchen, nach einigen Minuten herausnehmen, abwischen und mit Fliesspapier trocknen, da sie, feucht an die Luft gebracht, sich rasch oxydiren würde; bei sehr kleiner Stromdichte bildet sich übrigens neben dem Kupfer auch Kupferoxydul, ausserdem resp. im Zusammenhange hiermit fällt dann die Kupfermenge etwas zu klein aus, und man muss, wenn d die Stromdichte in Amp./qdm ist, pro Einheit der gefundenen Zahl $0{\cdot}002/d$ hinzufügen. Andererseits darf man nach HAMMERL[1]), der das Kupfervoltameter eingehend untersucht hat, nicht über 7 Amp./qdm hinausgehen, bei weniger als 1·5 *cm* Elektrodenabstand aber nicht einmal soweit. Das elektrochemische Aequivalent des Kupfers ist 0·328 für die Sekunde, bezw. 19·68 für die Minute, man muss also hier bedeutend länger warten, bis man dieselbe Gewichtsmenge Niederschlag hat[2]).

Schliesslich sei noch das Quecksilbervoltamer von R. LENZ[3]) erwähnt, welches einerseits zu den Metallvoltametern, andererseits aber doch zu den Volumenvoltametern gehört; die Elektroden sind nämlich Quecksilbermassen am Boden von Glasröhren, die Lösung ist salpetersaures Quecksilberoxydul (Ausscheidung nicht ganz doppelt so stark als beim Silber), und die negative Röhre steht mit einem Stahlcylinder in Verbindung, der durch eine Mikrometerschraube derart gehoben oder gesenkt werden kann, dass der Meniskus des Quecksilbers immer an derselben Stelle steht. Bei Berücksichtigung aller einschlägigen Umstände steht der freilich ziemlich kostspielige Apparat dem Silbervoltameter an Genauigkeit nicht nach.

Andere Methoden der Strommessung.

1) Elektrometrische Methode. Unter Umständen kann man die Strommessung auf die Messung der Potentialdifferenz (s. o. pag. 154) zurückführen, indem man die Enden des Galvanometerdrahts mit zwei Punkten des Hauptkreises, zwischen denen der Widerstand w liegt, verbindet, wobei freilich vorausgesetzt wird, dass hierdurch keine in Betracht kommende Veränderung des Gesammtstroms eintritt, was z. B. bei grossem Galvanometerwiderstande der Fall sein wird. Vergleicht man nun die erhaltene Ablenkung α mit der durch ein Normalelement e_0 erzeugten α_0, so ist

$$i = \frac{e_0}{w}\frac{\alpha}{\alpha_0}.$$

Nach JOUBERT[4]) kann man auch die Nadel eines Quadrantelektrometers mit einem der Quadranten und diese bezw. mit den beiden Abzweigungspunkten verbinden, es ist dann

$$i = \frac{e_0}{w}\sqrt{\frac{\alpha}{\alpha_0}}.$$

Diese Formel hat offenbar die wichtige Eigenschaft, auch für Wechselströme giltig zu bleiben.

---

[1]) HAMMERL, Wien. Ber. (2) 88, pag. 278. 1883.

[2]) Vergl. auch die Untersuchungen (über Silber- und Kupfervoltameter) von TH. GRAY, Phil. Mag. (5) 22, pag. 389. 1886 und 25, pag. 179. 1888.

[3]) R. LENZ, Beibl. 1, pag. 298. 1877. — Vergl. auch POTIER, Compt. rend. 108, pag. 396. 1889. — PFEIFER, C. Z. f. Opt. u. Mech. 8, pag. 273. 1887.

[4]) JOUBERT, Compt. rend. 91, pag. 161. 1880. — Ann. de l'Ec. norm. (2) 10, pag. 131 und 145.

2) LIPPMANN'sches Galvanometer[1]). Es beruht auf der Verschiebung einer Quecksilbermasse im magnetischen Felde, derzufolge ein Niveauunterschied in zwei Röhren eintritt, in welche das Quecksilber hinaufreicht.

3) Aräometer-Galvanometer. Elektromagnetische Bewegungen von Schwimmern verursachen Niveauschwankungen von Flüssigkeiten. Beispielsweise seien die Apparate von RAAB[2]) und LALANDE[3]) angeführt.

4) CARDEW'scher Strommesser[4]). Die Verlängerung eines feinen Platindrahtes in Folge Erwärmung durch den Strom wird mittelst Zeigerübertragung abgelesen. Da die Erwärmung vom Quadrate der Stromstärke abhängt, ist der Apparat auch für Wechselströme brauchbar. — Einen auf demselben Princip beruhenden Apparat hat übrigens schon HANKEL[5]) und später H. HERTZ[6]) vorgeschlagen.

5) Kalorimetrische Strommessung. Die Erwärmung in Folge Stromdurchgangs wird hier direkt kalorimetrisch gemessen.[7])

6) Optisches Galvanometer[8]). Beruht auf der elektromagnetischen Drehung der Polarisationsebene des Lichtes, meist unter Anwendung von Schwefelkohlenstoff, für welchen die betreffende Constante u. A. von RAYLEIGH bestimmt worden ist; natürlich nur für starke Ströme von grösserer Genauigkeit.

Elektricitätszähler.

Diese Apparate, die vornehmlich in der Elektrotechnik eine wichtige Rolle spielen, bilden eine besondere Art von Strommessern, insofern sie die ganze während einer bestimmten Zeit verbrauchte Elektricitätsmenge, also das Produkt aus dieser Zeit und der mittleren Stromstärke angeben; um den für die betreffenden Zwecke maassgebenden Energieverbrauch abzuleiten, muss man ausserdem noch die mittlere Stromspannung während jener Zeit kennen. Der verbreitetste Elektricitätszähler ist wohl der von ARON. Er hat, in seiner neuesten Form, die Gestalt eines Differentialuhrwerks, in der älteren Form muss er mit einer gewöhnlichen Uhr verglichen werden. Er besteht in einer Regulatoruhr, deren Pendel unten zwei gleichgestellte Magnete trägt; indem diese Magnete über einer Drahtspule vorbeischwingen, durch welche der zu messende Strom geleitet ist, erhält die Uhr eine Voraneilung, aus der sich der Werth der Ampère-Stunden ergiebt. Andere Elektricitätszähler sind die von SIEMENS, E. THOMSON, EDISON, FERRANTI, BÖRNSTEIN u. s. w. F. AUERBACH.

---

1) LIPPMANN, Compt. rend. 98, pag. 1256. 1884. — Vergl. auch CARPENTIER, ebd., pag. 1376. — LIPPMANN, ebd., pag. 1534.

2) RAAB, El. Z. 1886, pag. 181.

3) LALANDE, ebd.

4) CARDEW, Z. f. Elektrot. 2, pag. 241. 1884. — Ueber seine Aichung vergl. ZICKLER, Cbl. f. El. 1886, pag. 500.

5) HANKEL, POGG. Ann. 75, pag. 206. 1848.

6) HERTZ, Z. f. Instr. K. 3, pag. 17. 1883.

7) Vergl. MASCART u. JOUBERT, El. u. Magn. 2, pag. 283. — Ferner SEESEMANN. El. Z. 9, pag. 175. 1887.

8) Vergl. MASCART u. JOUBERT, El. u. Magn. 2, pag. 281.

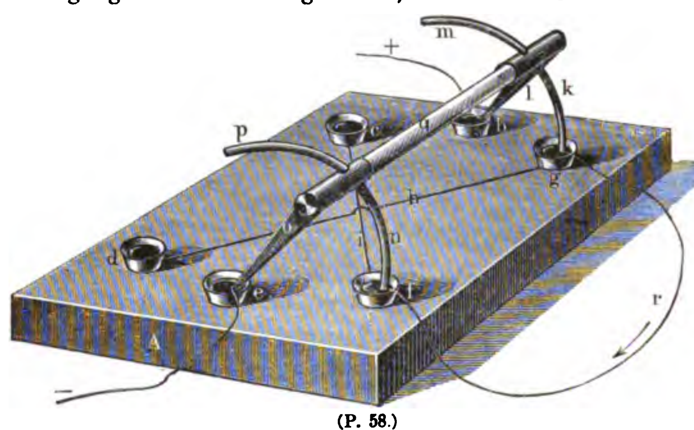
Methoden zur Bestimmung von Widerständen und Leitungsfähigkeiten.

A. Hilfsapparate zur Messung von Widerständen.

Die Messung von elektrischen Widerständen erfordert einige Hilfsapparate, welche in den meist gebrauchten Formen hier zunächst zusammengestellt werden sollen.

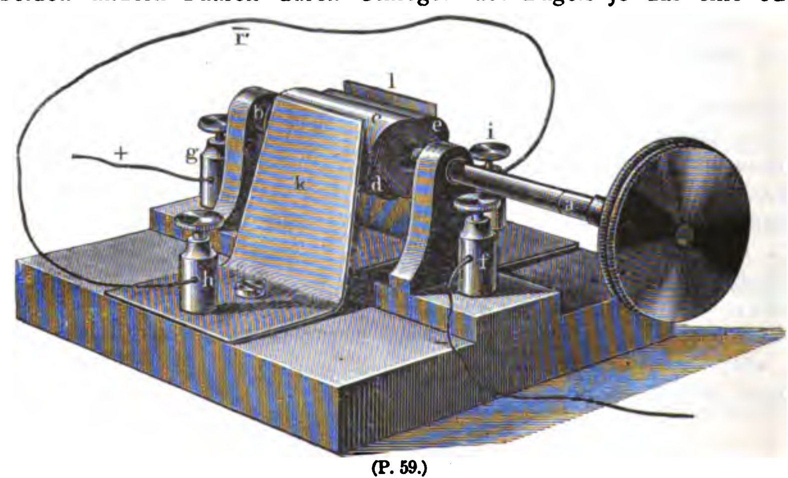
I. Commutatoren und Gyrotrope.

Häufig entsteht bei Messungen die Anforderung, die Stromrichtung in einem Leiter rasch umzukehren. Die Apparate, welche dies durch eine oder wenige Bewegungen auszuführen gestatten, nennt man Commutatoren oder Gyrotrope.



(P. 58.)

1) Der einfachste und am meisten benutzte dieser Apparate ist der POHL'sche Commutator, von dem Fig. 58 eine Abbildung giebt. Er besteht aus einem Brett aus trockenem Holz (oder Paraffin), in welches sechs kleine Gefässe aus Ebonit eingesetzt sind, die mit Quecksilber gefüllt werden. Ein beweglicher Bügel *g* aus Glas enthält an beiden Seiten drei Füsse aus Metall, von denen die mittelsten dauernd in die mittelsten Quecksilbernäpfe eintauchen, während von den beiden andern Paaren durch Umlegen des Bügels je das eine oder das



(P. 59.)

andere Paar eintauchen. Je zwei diametral gegenüberliegende Näpfe *c*, *f* und *d*, *g* sind durch einen auf dem Brett liegenden Draht *h* resp. *i* verbunden. Die

Pole der Batterie werden mit den mittleren Näpfen *b* und *e* verbunden, derjenige Leiter *r*, in dem der Strom commutirt werden soll, mit den Näpfen *g* und *f* (oder auch *c* und *d*). Bei der einen Lage des Bügels *g* geht dann der Strom der Reihe nach durch

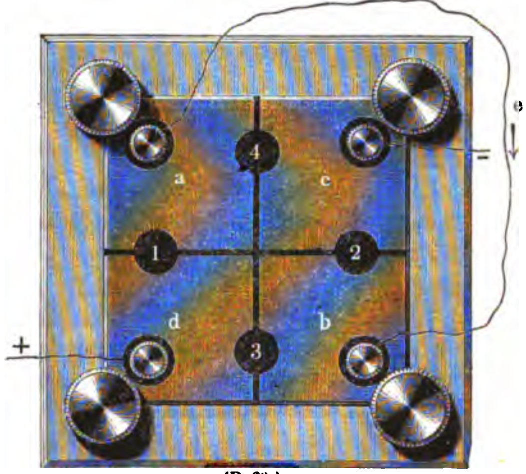
$$b\,l\,k\,g \rightarrow r \rightarrow f\,n\,o\,e,$$

bei der andern Lage durch

$$b\,l\,m\,c\,f \rightarrow r \rightarrow g\,h\,d\,p\,o\,e,$$

also durch *r* einmal in der Richtung von *g* nach *f*, das andere Mal in der Richtung *f* nach *g*.

2) Der Gyrotrop von RÜHMKORFF ist in Fig. 59 abgebildet. Derselbe besitzt eine drehbare Axe *a*, auf welcher ein Ebonitcylinder *c* sitzt. Dieser trägt zwei metallische Wülste *d* und *e*, welche die Metallfedern *k* und *l* berühren können. Die Axe *a* ist in der Mitte getheilt, und die beiden Hälften sind isolirt. Die vordere Hälfte steht mit *d*, die hintere mit *e* in Berührung. Die Pole der Batterie stehen mit *g* und *f* und dadurch mit *e* resp. *d* in Berührung. Der Leiter, in welchem der Strom umgekehrt werden soll, ist durch *h* und *i* mit *k* und *l* verbunden. Die Wirkungsweise des Apparates erhellt dann aus der Figur von selbst.



(P. 60.)

3) Stöpselumschalter, wie einer in Fig. 60 gezeichnet ist.

Vier von einander isolirte Messingplatten sitzen auf einem Brett. Mit der Batterie werden *c* und *d*, mit der Leitung, in der der Strom umgekehrt werden soll, *a* und *b* verbunden. Je nachdem man dann in die Löcher 1 und 2 oder in die Löcher 3 und 4 Stöpsel einschaltet, geht der Strom durch *e* in der einen oder andern Richtung.

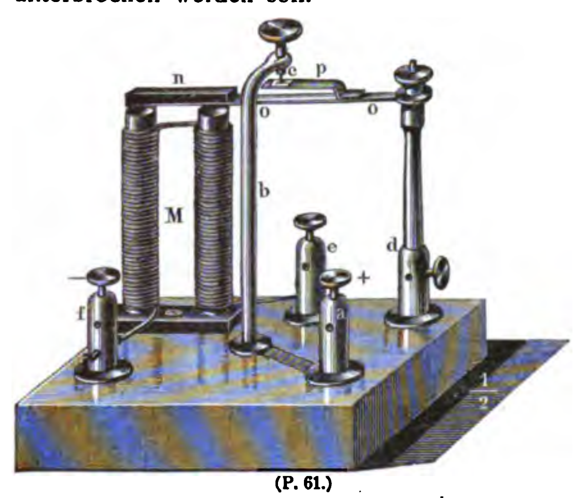
II. Stromunterbrecher.

Um den Strom in einer Leitung rasch einmal oder oft hintereinander zu unterbrechen, werden Stromunterbrecher angewendet.

Für einmalige Stromöffnung oder Stromschliessung lässt man am einfachsten die Enden eines Drahtes in zwei Quecksilbernäpfe tauchen, die man durch einen beweglichen Metallbügel verbindet.. Oder man benutzt ein federndes Blech als Stromleitung, welches in Quecksilber eingetaucht wird, wenn man Stromschluss machen will. Oder man benützt den von DU-BOIS-REYMOND angegebenen Stromschlüssel, ein an einem Griff befestigtes Messingstück, welches sich mit Reibung zwischen zwei Messingklötzen hinein- oder aus ihnen herausdrehen lässt, welche selbst den Strom zu- oder abführen.

Zu oft wiederholten Unterbrechungen benutzt man den NEEF'schen Hammer Fig. 61, bei welchem eine Stahlfeder *o p n* durch einen Elektromagneten *M'* angezogen oder losgelassen werden kann und bei dieser Bewegung den Strom unterbricht und schliesst, der durch die Spitze *c* in die Feder eintritt und selbst um den Elektromagneten geführt wird, so dass die Schliessungen und Oeffnungen

selbstthätig in rascher Folge geschehen. In *d* und *f* werden die Drähte vom Element, in *a* und *e* wird derjenige Draht eingeklemmt, in welchem der Strom unterbrochen werden soll.



(P. 61.)

Ein anderer, zu demselben Zweck dienender Apparat ist der Stimmgabelunterbrecher. Derselbe besteht aus einer Stimmgabel, zwischen deren Zinken eine Drahtrolle mit Eisenkern angebracht ist. Ein Strom wird in die Biegung der Stimmgabel eingeleitet, durchläuft eine Zinke derselben, welche einen Platindraht als federnden Contakt trägt und geht durch diesen Platindraht, wenn er auf seiner Unterlage, die mit der Drahtrolle verbunden ist, aufliegt, in die Drahtrolle. Durch die elektromagnetischen Kräfte werden die Zinken der Stimmgabel einander genähert, wodurch der Strom unterbrochen wird und nun schwingt die Gabel mit ihrer eigenen Schwingungszahl und öffnet und schliesst den Strom der Rolle. Wenn man noch eine andere Platinspitze an der andern Zinke anbringt, so kann man diese in Quecksilber tauchen lassen und dadurch einen zweiten Stromkreis im gleichen Tempo öffnen und schliessen lassen[1]).

III. Rheostaten.

Die Rheostaten sind Apparate, welche gestatten, durch einfache Operationen Widerstände in einen Stromkreis rasch einzuschalten, oder aus ihm auszuschalten. Sie enthalten alle Widerstände, gewöhnlich in Form von Drähten, und zwar abgemessene Widerstände, wenn sie zu quantitativen Vergleichungen benutzt werden sollen, oder Widerstände von unbekannter resp. nicht genau constanter uud bekannter Grösse, welche nur als Ballastwiderstände gebraucht werden, um dem Strom in einem Stromkreis eine bestimmte Stärke zu geben. Zu den Rheostaten letzterer Art sind jetzt die früher viel gebrauchten Walzenrheostaten[2]) zu rechnen, bei denen der Draht auf einem Cylinder von Marmor oder Serpentin schraubenförmig aufgewunden ist. Durch Drehung des Cylinders verschiebt sich ein Contaktröllchen längs des Drahtes und bringt dadurch verschiedene Drahtlängen in den Stromkreis. Der variable Widerstand dieses Contaktröllchens macht den Rheostaten für genaue. Messungen unbrauchbar. Dagegen ist er sehr praktisch zur Einschaltung von Ballastwiderständen mässiger Grösse.

Der Rheostat von POGGENDORFF[3]) ist ein auch zu Messungen geeigneter Apparat. Er besteht aus zwei ausgespannten, gleichmässig dicken Drähten, welche durch zwei enge Löcher eines verschiebbaren, eisernen, mit Quecksilber

---

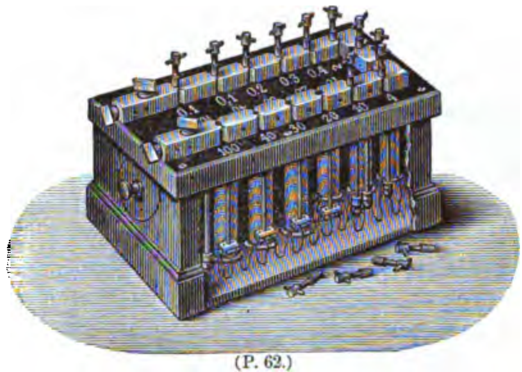
[1]) s. auch Bernstein. Untersuchungen über den Erregungsvorgang im Nerven- und Muskelsystem. Heidelberg 1871.

[2]) WHEATSTONE, POGG. Ann. 62, pag. 509. 1844; JACOBI, POGG. Ann. 54, pag. 340. 1841; 59, pag. 145. 1843. Eine neue Form der Walzenrheostaten, durch welche diese zu exakten Messungen geeignet werden sollen, giebt Sir W. THOMSON, Lum. él. 22. pag. 87. 1886.

[3]) POGGENDORFF, POGG. Ann. 52, pag. 511. 1841.

gefüllten Gefässes gehen. Durch Verschieben dieses Contaktes kann man mehr oder weniger lange Stücke dieser Drähte in einen Stromkreis einschalten. Auch dieser Apparat ist nur für verhältnissmässig kleine Widerstände geeignet.

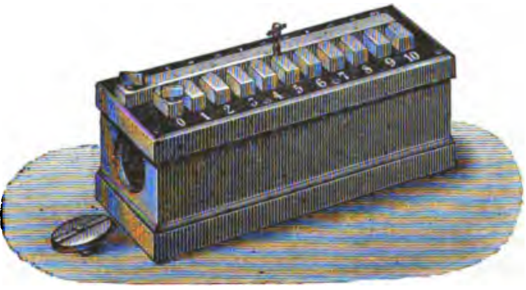
Um beliebig grosse und genau zu messende Widerstände durch Rheostaten in Stromkreise einzuführen, bedient man sich jetzt nach der Einführung von SIEMENS der Widerstandskästen oder Stöpselrheostaten. Dieselben bestehen (Fig. 62) aus einem Kasten, in welchem eine Anzahl abgemessener Widerstände in Form von Drahtrollen angebracht sind. Die zwei Enden jeder Rolle sind durch dicke Kupferstreifen an je zwei aufeinanderfolgenden, dicken Messingklötzen befestigt, welche auf dem Deckel des Kasten aufsitzen[1]). Durch Einstecken eines Messingstöpsels zwischen zwei solche Messingklötze wird die betreffende Drahtrolle aus dem Stromkreis ausgeschaltet, da der Strom dann nur durch die fast widerstandslosen Messingklötze geht. Durch das Herausnehmen dieses Stöpsels wird umgekehrt der betreffende Widerstand in den Stromkreis eingeschaltet. Die Widerstandsrollen werden gewöhnlich bifilar gewickelt, damit sie sowohl für Gleichströme, wie für Wechselströme verwendbar seien. Die Widerstände werden jetzt häufig aus Nickelin oder Nickelmangankupfer, früher wurden sie aus Neusilber hergestellt. Das Nickelin und namentlich das Nickelmangankupfer haben nämlich einen äusserst geringen Temperaturcoëfficienten für die Leitungsfähigkeit, so dass sich ihr Widertsand fast gar nicht mit der Temperatur ändert. Bei den Widerstandskasten von SILMENS haben die aufeinanderfolgenden Rollen folgende Werthe des Widerstandes in Ohm:


(P. 62.)

0·1; 0·2; 0·2; 0·5; 1, 1, 2, 5; 10, 10, 20, 50, 100, 100, 200, 500, 1000, 1000, 2000, 5000.

Dadurch kann man alle Widerstände von 0·1—10000 Ohm, um je 0·1 Ohm fortschreitend, bilden. Bei den Rheostaten von HARTMANN und BRAUN schreiten die Widerstände in der Reihenfolge 1, 2, 3, 4, 10, 20, 30, 40 u. s. w. fort, wodurch man, bei derselben Zahl von Rollen, im Stande ist, jede Einheit einer höheren Dekade mit der Summe der Rollen in der nächst niederen Dekade direkt zu vergleichen (z. B. 100 mit 10 + 20 + 30 + 40).

Da für genaue Messungen, insbesondere bei kleinen Widerständen, der Widerstand der Stöpsel nicht ganz zu vernachlässigen ist und die einzelnen Stöpsel nicht genau gleiche Widerstände haben, so werden für diese Zwecke sogen. Dekadenwiderstände construirt, welche nur einen einzigen Stöpsel von sehr geringem Widerstand besitzen. Dieselben bestehen (Fig. 63) aus 10 gleichen Rollen, z. B. von je 0·1 Ohm, welche wieder


(P. 63.)

[1]) Ueber die Widerstände dieser Streifen s. DORN, WIED. Ann. 22, pag. 558. 1884.

mit ihren Enden an je zwei nebeneinanderliegende Messingklötze befestigt sind. Diese sind aber parallel einer langen Mittelschiene auf dem Deckel des Kastens angebracht, in welche der Strom eingeführt wird, und welche durch den Stöpsel mit einem der 10 Klötze verbunden wird. Dann durchläuft der Strom alle Rollen bis zu diesem Klotz und kehrt durch die lange Schiene zurück.

Für sehr grosse Widerstände, von 1 bis zu 100 Millionen Ohms kann man Metalldrähte nicht gut verwenden, da die Drähte zu lang oder zu dünn und jedenfalls zu kostspielig sein würden. Für diese Zwecke ist ein einfaches Verfahren von PHILLIPS[1]) angegeben worden. Man zieht auf einer Platte von Ebonit oder mattem Glas mit dem Bleistift eine Linie. Diese hat sehr bedeutenden Widerstand. Man verbindet diese Enden mit Elektroden und übersteicht sie mit Lack. Der Widerstand ändert sich allerdings etwas mit der Zeit, ist aber von der Temperatur wenig abhängig. Von SIEMENS und HALSKE wurden solche Widerstände bis 100 Millionen Ohm hergestellt, die aus einem Ebonitcylinder bestehen, auf welchem eine spiralförmige Nuth sich befindet, die mit Graphit eingerieben ist.

Eine andere Anordnung der Widerstandskästen, durch welche man leicht Bruchtheile von Widerständen messen kann, hat W. THOMSON angegeben[2]). Bei dieser werden die Rollen durch die Stöpsel nicht hintereinander, sondern nebeneinander in den Stromkreis eingeschaltet. Zu dem Zwecke sind die unteren Enden aller Rollen mit einer gemeinschaftlichen Messingschiene verbunden. Die oberen Enden laufen in getrennte Messingklötze aus, welche durch Stöpsel mit einer zweiten Messingschiene verbunden werden können, die als zweite Stromzuleitung dient. Je mehr Stöpsel eingeschaltet sind, desto mehr Rollen sind nebeneinander geschaltet, desto kleiner ist der Widerstand des Kastens. Nach den KIRCHHOFF'schen Gesetzen ist der reciproke Werth des Gesammtwiderstandes gleich der Summe der reciproken Werthe der einzelnen Widerstände.

Sind also z. B. die Rollen $w_1 = 10$ Ohm und $w_2 = 50$ Ohm eingeschaltet, so ist

$$\frac{1}{w} = \frac{1}{w_1} + \frac{1}{w_2} = \frac{1}{10} + \frac{1}{50} = \frac{6}{50},$$

also

$$w = \frac{50}{6} = 8{\cdot}3333 \text{ Ohm}^{3)}.$$

IV. Widerstandseinheiten.

Um Widerstände mit der Einheit des Widerstands, 1 Ohm, zu vergleichen, benutzt man Widerstandsetalons, welche genau 1 Ohm Widerstand haben. Da 1 Ohm für den praktischen Gebrauch als der Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 □ *mm* Querschnitt und 106 *cm* Länge definirt ist (während nach den genauesten Messungen das wahre Ohm, wie es aus dem elektromagnetischen System folgt, durch eine solche Quecksilbersäule von 106·32 *cm* Länge dargestellt wird, also um 0·30 ¶ grösser ist als das praktisch gebrauchte Ohm), so erhält man den genauesten Werth eines Widerstands in Ohm, indem man ihn direkt mit dem Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 □ *mm* Querschnitt und genau gemessener Länge vergleicht. Der Widerstand der letzteren ist eben aus den Dimensionen zu berechnen. Zu diesem Behuf werden von SIEMENS und

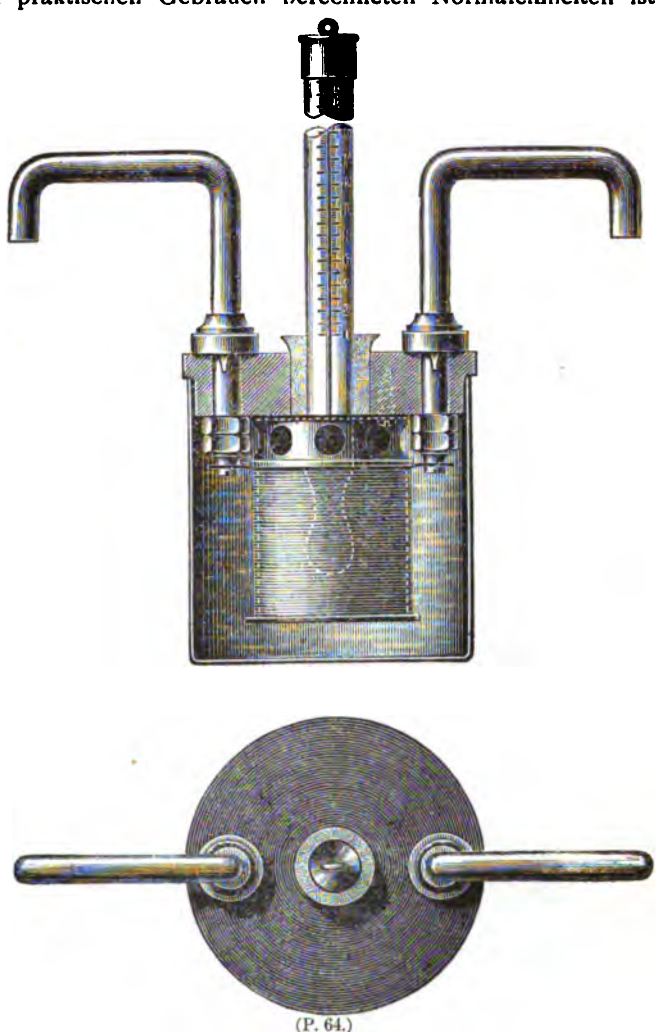
---

[1]) PHILLIPS, Phil. Mag. Juli 1870.

[2]) MAXWELL, Treatise I, deutsche Ausg., pag. 491.

[3]) Eine andere Anordnung s. F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 31, pag. 600.

Halske Normal-Einheiten verfertigt, welche aus einer Glasröhre von 1 □ *mm* Querschnitt und ca. 1 *m* Länge bestehen; die Glasröhre mündet in weite Glasgefässe, welche ebenfalls mit Quecksilber gefüllt werden und als Zuleitung dienen. Bei anderen mehr für den praktischen Gebrauch berechneten Normaleinheiten ist die Glasröhre spiralförmig gewunden und befindet sich mit den weiten Zuleitungsgefässen zusammen in einer Glasglocke. Die eigentlichen Gebrauchsnormaleinheiten, welche jetzt von der technisch-physikalischen Reichsanstalt geliefert werden[1]) bestehen (Fig. 64) aus einer cylindrischen Büchse, welche mit Petroleum gefüllt ist, und einen Ebonitdeckel trägt. Im Innern der Büchse, im Petroleum, befindet sich der Widerstand, der aus Patentnickeldrähten (jetzt aus Nickelmangankupferdrähten) besteht, die auf einen hohlen Messingcylinder aufgewickelt sind. Das Petroleum kann durch Löcher im Innern der Büchse ebenfalls cirkuliren und dient dazu, die durch den Strom erzeugte Wärme auszugleichen und so eine constante, messbare Temperatur hervorzubringen, die an einem durch den Deckel gesteckten und bis in die Mitte der Rolle reichenden Thermometer (in $\frac{1}{10}$° eingetheilt) abgelesen wird. Die Enden des Patentnickeldrahtes sind durch Verschraubung und Silberverlöthung an die durch den Deckel hindurchgehenden Zuleitungen befestigt, welche aus 7 *mm* starkem Kupferdraht gebogen sind. Diese werden in Quecksilbernäpfe zur Stromzuleitung getaucht. Die genaue Abmessung des Drahtes bis auf $\frac{1}{1000}$ % geschieht dadurch, dass namentlich bei geringeren Widerständen zu dem Hauptdraht parallel ein Nebenschlussdraht von grossem Widerstand geschaltet wird, an dem die letzten Correctionen der Länge vorgenommen werden. So bestehen die Normalen, welche gerade 1 Ohm Widerstand besitzen, aus einem Patentnickeldraht von 241 *cm*


(F. 64.)

[1]) Feussner, Wied. Ann. 40, pag. 139. 1890.

Länge und 1 *mm* Durchmesser, welcher für sich selbst 1·01 Ohm Widerstand besitzt. Parallel zu ihm ist ein Nebenschlussdraht von 470 *cm* Länge und 0·014 *cm* Durchmesser geschaltet, welcher für sich 100 Ohm Widerstand hat, so dass der gesammte Widerstand der Rollen sich berechnet aus

$$\frac{1}{w} = \frac{1}{1·01} + \frac{1}{100} = \frac{10101}{10100},$$

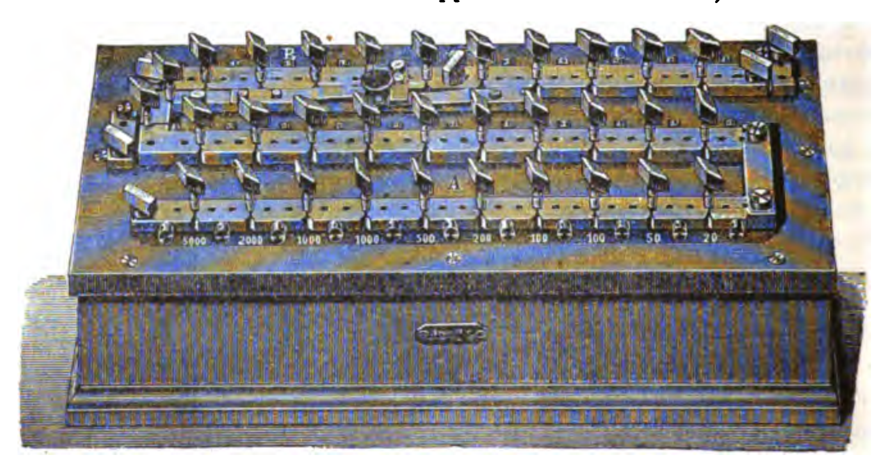
womit $w = 1·00001$ Ohm, also bis auf $\frac{1}{1000}\,\%$ gleich 1 Ohm wird.

In anderen Formen werden die Einheiten von SIEMENS und HALSKE fabricirt, nämlich als Doseneinheiten. Sie bestehen aus einer Holzdose, in welcher sich der abgemessene Nickelindraht befindet. Seine Enden sind an dicke, vernickelte Messingstäbe geführt, die sowohl mit ihren Enden in Quecksilber eintauchen können, als auch mit Klemmschrauben zur Befestigung von Drähten versehen sind.

V. Messbrücken.

Da die meisten und genauesten Widerstandsmessungen nach der Methode der WHEATSTONE'schen Brücke ausgeführt werden, so hat man für diesen Zweck besondere Apparate construirt, welche diese Messungen rasch und genau auszuführen gestatten.

Die einfache Messbrücke besteht aus einem ausgespannten, gleichmässig calibrirten Draht[1] (aus Platin oder Platinsilber) von gewöhlich 1 *m* Länge, der neben oder über einer Skala sich befindet. Auf ihm wird ein Laufcontakt verschoben und zwar bei den einfachen Apparaten mit der Hand[2]).



(P. 65.)

Bei der grossen Messbrücke von SIEMENS und HALSKE ist dieser Laufcontakt durch eine Schraube grob und durch eine Mikrometerschraube fein verstellbar. Ausserdem ist bei dieser Messbrücke eine Ventilationseinrichtung angebracht, durch welche der Draht auf gleichmässiger Temperatur erhalten werden kann, indem ihm die in ihm erzeugte JOULE'sche Wärme entzogen wird.

---

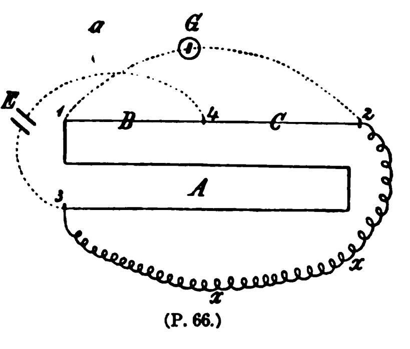
[1]) Ueber die Calibrirung von Brückendrähten s. u. a. STROUHAL u. BARUS, WIED. Ann. 10, pag. 326. 1880; BRAUN, Centralzeitg. f. Optik und Mechanik 4, pag. 134. 1883; GIESE, WIED. Ann. 11, pag. 443. 1880.

[2]) Anordnungen des Messdrahtes und Contaktes s. H. MEYER, WIED. Ann. 22, pag, 460. 1884; BODYNSKI, WIED. Ann. 22, pag. 463.

Die Skala ist bei diesen Messbrücken gewöhnlich einfach in Millimeter getheilt. Zuweilen ist sie so getheilt, dass man direkt das Verhältniss der Längen der beiden Abschnitte des Drahtes ablesen kann.

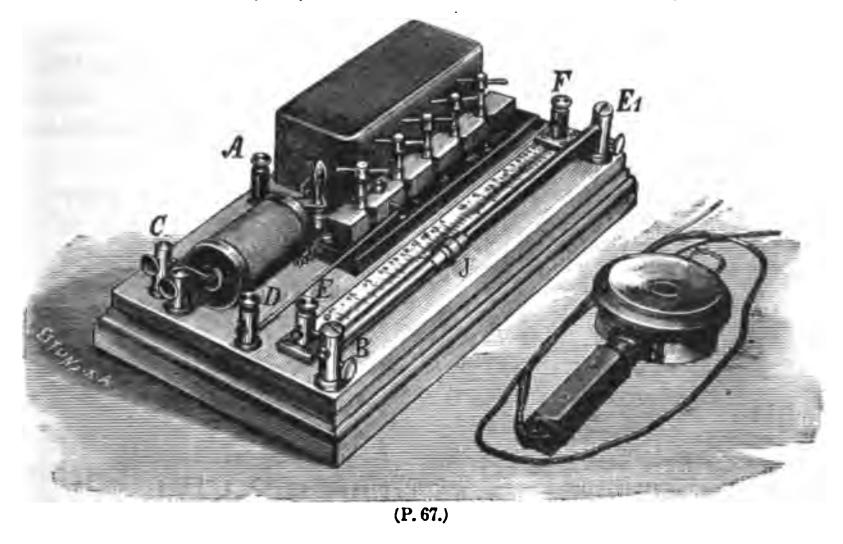
In anderen Fällen ist der Messdraht nicht gerade ausgespannt, sondern kreisförmig oder spiralförmig aufgewunden, so bei dem Universalgalvanometer von SIEMENS und HALSKE und bei den Brückenwalzen von HARTMANN und BRAUN nach F. KOHLRAUSCH[1]). Letztere besteht aus einer Serpentinwalze, in welche eine Schraubenlinie eingeschnitten ist. In dieser liegt der Messdraht, auf welchem durch Drehung der Walze ein Röllchen sich verschiebt, das durch Federn angedrückt wird. Die Stromzuleitung wird durch einen Bürstencontakt vermittelt.

Die SIEMENS'schen Universalwiderstandskasten (Fig. 65) sind ebenfalls speciell als Messbrücken eingerichtet. In einem solchen Kasten sind nämlich 3 Rheostaten vereinigt, zwei Widerstandskasten B und C mit je 10, 100 und 1000 Ohm, und ein Kasten A von 0·1—5000 Ohm gehend. Die beiden ersten bilden zwei aneinanderstossende Seiten des WHEATSTONE-schen Drahtvierecks, die beiden andern Seiten werden von dem zu messenden Widerstand und von dem grossen Widerstandskasten gebildet. Die Verbindung zur Herstellung der WHEATSTONE'schen Brücke ist durch Fig. 66 angegeben. Das Element E wird an die Klemmen 3 und 4, das Galvanoskop G an die Klemmen 1 und 2, der zu untersuchende Widerstand x an die Klemmen 2 und 3 angelegt.



(P. 66.)

Die einfache Messbrücke nach KOHLRAUSCH von HARTMANN und BRAUN enthält Widerstände von 1, 10, 100, 1000 Ohm und einen ausgespannten Draht,



(P. 67.)

welcher auf einer Skala liegt, die, wie oben erwähnt, das Verhältniss der Längen direkt giebt. Bei der Universalmessbrücke (Fig. 67) nach F. KOHLRAUSCH

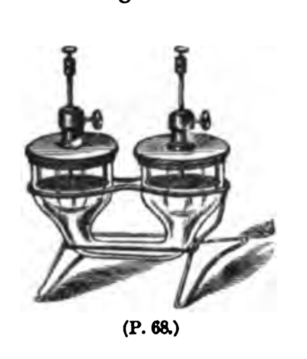
[1]) F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 11, pag. 658. 1880.



ist ausser den Widerständen und dem gespannten Draht J noch ein kleiner Inductionsapparat angebracht, so dass diese Messbrücke sowohl für Gleichströme wie für Wechselströme einfach zu verwenden ist. In letzterem Falle wird ein Telephon oder ein Elektrodynamometer in die Brücke eingeschaltet. Die Verbindungen geschehen so, dass bei Beobachtungen mit dem Galvanometer die Elemente bei A und B, des Galvanometer bei E_1 und F, der zu messende Widerstand bei D und E eingeschaltet werden. Der Stöpsel S wird gezogen. Bei Beobachtungen mit Wechselströmen wird die Stromquelle in A und C, das Telephon an E_1 und F, der Widerstand wieder an D und E gelegt. Stöpsel S bleibt stecken[1]).

VI. Widerstandsgefässe für Elektrolyte.

Zur Untersuchung des Leitungswiderstandes von elektrolytischen Flüssigkeiten bedient man sich jetzt nach dem Vorgang von F. KOHLRAUSCH[2]) der Gefässe, wie sie in Fig. 68 und 69 in einigen Formen abgebildet sind. Für schlechter leitende Flüssigkeiten nimmt man Gefässe von der in Fig. 69 abgebildeten Form. Es sind dies Glasgefässe, in welche die Elektroden entweder eingeschmolzen sind oder durch Ebonitdeckel eingesetzt werden. Die Elektroden im Gefäss 68 haben 45 *mm* Durchmesser, bestehen aus Platin und sind stark platinirt. Marken an den Stielen lassen erkennen, ob die Tiefe des Eintauchens constant bleibt. Zur Bestimmung der Leitungsfähigkeit von Flüssigkeiten müssen diese Gefässe calibrirt d. h. ihre Widerstandscapacität gemessen werden. Zu diesem Zwecke werden sie mit einer Flüssigkeit von bekanntem Leitungsvermögen gefüllt und ihr Widerstand gemessen. Als solche Flüssigkeiten zum Calibriren empfiehlt KOHLRAUSCH folgende 4, bei denen zugleich ihr Leitungsvermögen t bei der Temperatur k angegeben ist:



(P. 68.)



(P. 69.)

I. Verdünnte Schwefelsäure von 30·4 ℔ H_2SO_4 spec. Gew. = 1·224
$$K = 0{\cdot}00006914 + 0{\cdot}00000113\,(t - 18^\circ).$$

II. Gesättigte Kochsalzlösung von 26·4 ℔ NaCl. Spec. Gew. 1·201
$$K = 0{\cdot}00002015 + 0{\cdot}00000045\,(t - 18^\circ).$$

III. Bittersalzlösung von 17·3 ℔ $MgSO_4$ (wasserfrei). Spec. Gew. = 1·187.
$$K = 0{\cdot}00000456 + 0{\cdot}00000012\,(t - 18^\circ).$$

IV. Essigsäure von 16·6 ℔ $C_2H_4O_2$. Spec. Gew. 1·022
$$K = 0{\cdot}000000152 + 0{\cdot}0000000027\,(t - 18^\circ).$$

Zeigt das Gefäss mit einer dieser Flüssigkeiten gefüllt den Widerstand W Ohm, so ist die Widerstandscapacität des Gefässes für Quecksilber von 0°
$$\gamma = WK.$$

---

1) Ueber die Messbrücke von SIEMENS und HALSKE für sehr kleine Widerstände nach der KIRCHHOFF'schen Methode s. Zeitschr. des elektrotechnischen Vereins in Wien 2, pag. 20. 1884.

2) F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 11, pag. 659. 1880; frühere Anordnungen; KOHLRAUSCH u. GROTRIAN, POGG. Ann. 151, pag. 381. 1874 und KOHLRAUSCH WIED. Ann. 6, pag. 5. 1879.

Zeigt dann eine andere, die zu untersuchende, Flüssigkeit in dem Gefäss den Widerstand w Ohm, so ist ihr auf Quecksilber bezogenes Leitungsvermögen

$$k = \frac{\Upsilon}{w} \cdot = K \frac{W}{w} \cdot$$

B. Methoden zur Vergleichung von Widerständen und zur Bestimmung der Leitungsfähigkeit.

I. Messung von Widerständen der Leiter erster Klasse.

1) Substitutionsmethode (Ohm). Man verbindet eine möglichst constante Säule von der elektromotorischen Kraft E mit dem zu messenden Widerstand x, den man durch eine Zweigschaltung von verschwindendem Widerstand — einen kurzen, dicken Draht — ausschalten kann, einem Rheostaten und einem Galvanometer. Man beobachtet den Ausschlag des Galvanometers bei eingeschaltetem x und einem beliebig grossen, eingeschalteten Rheostatenwiderstand R_0. Man schaltet dann x aus und dafür aus dem Rheostaten so viel neuen Widerstand R ein, bis das Galvanometer denselben Ausschlag zeigt. Dann ist $x = R$. Denn bedeutet J die beobachtete Stromstärke und w_0 den sonstigen Widerstand im Stromkreis, so ist

$$J = \frac{E}{x + R_0 + w_0} = \frac{E}{R + R_0 + w_0},$$

woraus $x = R$ folgt.

Die Forderung der Constanz von E macht diese Methode ungenau.

Man kann natürlich auch das Galvanometer in eine Zweigleitung legen. Abänderungen dieser Methode sind von Bosscha[1]) und Sicks[2]) angegeben.

2) Methode von Becquerel[3]) mit dem Differentialgalvanoskop.

Zu dieser Methode gehört ein Galvanometer, welches zwei Drahtrollen besitzt, die so geschaltet werden können, dass sie entgegengesetzte Wirkungen auf die Magnetnadel ausüben, so dass bei Gleichheit der Stromstärke in ihnen keine Ablenkung der Magnetnadel stattfindet. Von der Batterie aus wird der Strom so zu dem Galvanometer geführt, dass er die beiden Rollen in entgegengesetztem Sinne durchläuft. In den Kreis jeder der beiden Rollen ist einer von den zu vergleichenden Widerständen eingeschaltet, also in den einen ein Rheostat, in der andern der zu untersuchende Widerstand x.

Es ist in Fig. 70 die Schaltung der Batterie E mit den beiden zu vergleichenden Widerständen A und B und mit dem Differentialgalvanometer G angegeben. Die beiden Rollen des letzteren mögen die Widerstände α und β haben. Der Widerstand von D bis C sei r und E sei die elektromotorische Kraft der Batterie. Dann bestehen zwischen den Stromstärken J_1, J_2, J resp. in α, β und CD die Gleichungen

(P. 70.)

$$J_1 (A + \alpha) = J_2 (B + \beta) = E - Jr$$
$$J_1 + J_2 = J.$$

Daraus ergiebt sich die Ablenkung der Magnetnadel zu

$$\delta = \frac{E}{D} [m(B + \beta) - n(A + \alpha)],$$

wenn D, m, n Constanten sind[4]).

---

1) Bosscha in Schröder van der Kolk, Pogg. Ann. 110, pag. 452. 1860.

2) Sicks, Pogg. Ann. 137, pag. 156. 1869.

3) Becquerel, Ann. chim. phys. (3) 17, pag. 242. 1846.

4) Maxwell, Elektricität, deutsche Ausgabe I, pag. 493.

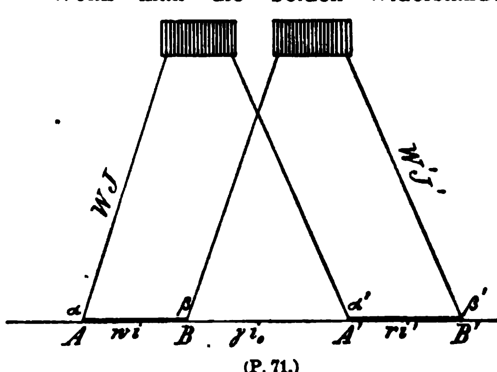
Um diese Messung genau auszuführen, soll man nach MAXWELL, wenn man einen Rheostatenwiderstand A' mit A zu vergleichen hat, erst einen Rheostatenwiderstand B mit A vergleichen, so dass $\delta = 0$ wird und dann A durch A' ersetzen, also A' mit B vergleichen.

Um A mit B direkt zu vergleichen[1]), bringt man einen Commutator an, durch den man diese beiden Widerstände abwechselnd mit der einen und der anderen Umwindung des Galvanometers in Verbindung bringen kann[2]).

Man kann auch, und das ist namentlich bei kleinen Widerständen vortheilhaft, den zu messenden Widerstand x und den Rheostatenwiderstand R hintereinander in den Stromkreis einer Säule einschalten und sowohl von den Enden von x, wie von denen von R Abzweigungen zum Differentialgalvanoskop führen, so dass ihre Ströme in entgegengesetzter Richtung durch die Rollen fliessen[3]).

Letztere Anordnung ist in ähnlicher Weise auch von KIRCHHOFF[4]) zur Messung kleiner Widerstände empfohlen und von ihm und HANSEMANN[5]) angewendet worden, weil bei grossem Widerstand des Galvanometers der variable Contakt zum Nebenschluss dabei nicht wesentlich ins Gewicht fällt.

Wenn man die beiden Widerstände w und r so mit den beiden Multiplikatorrollen im Nebenschluss verbindet, dass die beiden Rollen und die Widerstände hintereinander geschaltet sind (also z. B. von dem einen Ende von w nach der Rolle 1, von deren Ende zum Widerstand r, von dessen Ende zur Rolle 2 und dann nach w zurück) (Fig. 71), so kann man sich ganz von den Uebergangswiderständen frei machen[6]). Werden nämlich die Zuleitungen zum Galvanometer durch einen Commutator vertauscht, ohne dass sonst etwas geändert ist, und ist das erste Mal R_1, das andere Mal R_2 einzuschalten, um die Multiplikatornadel auf Null zu bringen, so ist



(P. 71.)

$$w = \tfrac{1}{2}(R_1 + R_2),$$

unabhängig von Uebergangswiderständen und Fehlern des Galvanometers[7]).

3) Methode mit Nebenschlussgalvanometer.

Man legt die Enden eines Galvanometers von hohem Widerstand (z. B. eines Torsionsgalvanometers) an die Enden ein Mal des zu bestimmenden, das andere Mal an die Enden des Vergleichswiderstands an und beobachtet die Ausschläge. Letztere verhalten sich wie die zu vergleichenden Widerstände.

4) Methode der WHEATSTONE'schen Brücke.

1) W. WEBER, Abhandl. d. Götting. Gesellsch. Bd. X, pag. 65.

2) Ueber Anordnungen zu dieser Methode s. W. SIEMENS, Rep. of Brit. Assoc. 1867, pag. 479 FLEEMING JENKIN, ebenda, pag. 481; VOLLER, Beibl. 8, pag. 663. 1884.

3) HEAVISIDE, Phil. Mag. (4) 45, pag. 245. 1873.

4) KIRCHHOFF, WIED. Ann. 11, pag. 801. 1883; s. auch DIETERICI, WIED. Ann. 16, pag. 234. 1882.

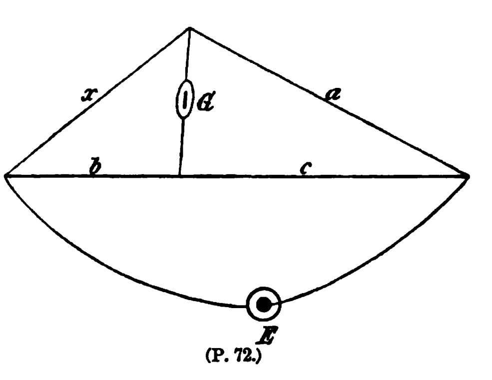
5) KIRCHHOFF und HANSEMANN, WIED. Ann. 13, pag. 410. 1881; s. SIEMENS und HALSKE Zeitschr. des elektrotechnischen Vereins Wien 2, pag. 20. 1884.

6) F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 20, pag. 76. 1883.

7) S. a. STRECKER, WIED. Ann. 25, pag. 464. 1885.



Wenn zwischen vier Widerstände (Fig. 72) x und a einerseits, b und c andererseits die WHEATSTONE'sche Brücke eingeschaltet wird, und der Strom in der Brücke verschwindet, so ist

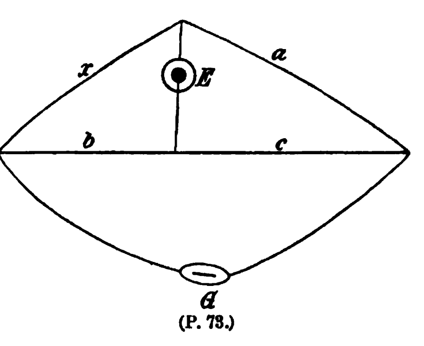


(F. 72.)

$$x = \frac{ab}{c},$$

wodurch man x findet. Man kann entweder a als bekannten Widerstand annehmen und nur das Verhältniss $\frac{b}{c}$ messen, welches den Brückenstrom gleich Null macht, oder man kann $\frac{b}{c}$ bekannt machen und a so bestimmen, dass der Brückenstrom verschwindet Ersteres ist der Fall bei denjenigen Anordnungen, die einen Messdraht mit variablem Contakt benutzen, letzteres unter anderem bei dem SIEMENS'schen Universalwiderstandskasten.

Da die vier Leiter x, a, b, c ein Viereck bilden, dessen Diagonalen einerseits von dem Galvanometerzweig, andererseits von dem Batteriezweig gebildet werden, so kann man Galvanometer und Batterie vertauchen, also auch die Batterie in die Brücke bringen (Fig. 73), wie es z. B. bei dem SIEMENS'schen Universalgalvanoskop der Fall ist.



(F. 73.)

Aus einer eingehenden Betrachtung über die Empfindlichkeit der Methode findet man [1]), dass man am vortheilhaftesten von den beiden Widerständen, die einerseits das Galvanometer, andererseits die Batterie bieten, den grösseren mit denjenigen gegenüberliegenden Punkten des Drahtvierecks verbindet, in welchem die beiden grössten Widerstände einerseits und die beiden kleinsten andererseits zusammenstossen.

Kennt man ungefähr den zu messenden Widerstand x und die Widerstände des Galvanometers α und der Batterie a, so macht man am besten [2]) die beiden Wderstände, deren Verhältniss in die Messung eingeht, resp. gleich

$$\sqrt{a\alpha} \qquad \text{und} \qquad \sqrt{ax\frac{\alpha + x}{a + x}}$$

und den dritten Widerstand gleich

$$\sqrt{ax\frac{a + x}{\alpha + x}}.$$

5) Messung sehr geringer Widerstände. Methode von MATTHIESSEN und HOCKIN.

Da die Uebergangswiderstände variable sind und der durch sie hervorgebrachte Fehler besonders dann störend ist, wenn der zu messende Widerstand selbst klein ist, so hat THOMSON [3]) die einfache WHEATSTONE'sche Brücke in der

[1]) MAXWELL, Elektricität und Magnetismus; deutsche Ausgabe I, pag. 490.

[2]) HEAVISIDE, Phil. Mag. (4) 45, pag. 114. 1873; s. H. WEBER, WIED. Ann. 30 pag. 638. 1887.

[3]) THOMSON, Phil. Mag. (4) 24, pag. 149. 1862.

Weise verändert, dass die Widerstände des Uebergangs wenig Einfluss haben. Vollständig wird dies durch eine Methode von MATHIESSEN und HOCKIN[1]) erreicht.

Die beiden kurzen, dicken Drähte, die auf ihren Widerstand verglichen werden sollen, werden hintereinander verbunden und bilden die Seiten 1 und 2 eines WHEATSTONE'schen Drahtvierecks. Die Seiten 3 und 4 bildet ein ausgespannter Draht. Man schaltet nun eine Brücke zwischen je einem Punkte der zu vergleichenden Drähte und einem Punkt des Normaldrahts ein. Fliesst durch die Brücke kein Strom, so ist ihr Potential dasselbe. Zu einem zweiten Punkte des dicken Drahtes sucht man ebenso denjenigen auf dem Normaldraht, welcher mit ihm gleiches Potential hat. Dasselbe macht man für zwei gleich weit abstehende Punkte des Vergleichsdrahts. Das Verhältniss der so gefundenen Längen auf dem Normaldraht ist gleich dem Verhältniss der Widerstände gleich langer Stücke der zu vergleichenden Drähte.

6) Vergleichung grosser Widerstände.

Die Widerstände sehr schlechter, fester Leiter kann man dadurch bestimmen, dass man durch sie einen Strom schickt, dessen Stärke man an einem Galvanometer misst und ausserdem an zwei Punkten derselben die Potentialdifferenz am Elektrometer misst. Die letztere durch die Stromstärke dividirt, giebt den gesuchten Widerstand. Ist der Widerstand so gross, dass man keinen messbaren Ausschlag am Galvanometer bekommt (bei der angewendeten Batterie), so lässt man durch diesen Strom eine gemessene Zeit hindurch einen Condensator laden und entladet diesen durch ein empfindliches Galvanometer. Dessen Ausschlag ist der Elektricitätsmenge proportional, die in dieser Zeit auf den Condensator übergegangen ist. Durch Division mit der Zeit findet man die Stromstärke in dem Leiter und wenn man die angewendete elektromotorische Kraft kennt, so findet man dadurch den Widerstand des Leiters[2]).

Man kann auch den Widerstand sehr schlechter Leiter rein elektrometrisch bestimmen. Hat man nämlich einen Condensator von der Capacität C geladen und entladet man ihn durch den schlechten Leiter vom Widerstand R, indem man an einem Elektrometer den zeitlichen Abfall der Potentialdifferenz der Condensatorbelegungen misst, so ergiebt sich der Widerstand[3]) aus 2 Elektrometerablesungen E_1 und E_2 zu den Zeiten t_1 und t_2, als

$$R = \frac{t_2 - t_1}{S \log \frac{E_1}{E_2}}.$$

Diese Methode rührt von SIEMENS her[4]).

7) Vergleichung von Widerständen durch die Dämpfung eine Magnetnadel[5]).

Man lässt eine Galvanometernadel schwingen, und beobachtet ihr logarimthmisches Dekrement.

1) Wenn der Multiplikator ganz offen ist — das Dekrement sei λ'.

2) Wenn der Multiplikator vom Widerstand w_0 in sich geschlossen ist, das Dekrement sei λ_0.

---

[1]) s. MAXWELL, Electr. I, pag. 506 (deutsche Ausgabe).

[2]) Methode von BRIGHT und CLARK, s. MAXWELL I, pag. 509. (Deutsche Ausgabe.)

[3]) MAXWELL I, pag. 510 (deutsche Ausgabe).

[4]) Andere Methoden s. FUCHS, POGG. Ann. 156, pag. 162. 1873; LIPPMANN, C. R. 83, pag. 192. 1876.

[5]) F. KOLHRAUSCH, POGG. Ann. 142, pag. 218. 1871.

3) Wenn der Multiplikator durch den Widerstand w geschlossen ist — Dekrement λ_1.

4) Wenn der Multiplikator durch den Widerstand x geschlossen ist — Dekrement λ.

Dann ist, wenn C eine Constante bedeutet

$$\frac{1}{w_0} = C(\lambda_0 - \lambda'), \qquad \frac{1}{w_0 + w_1} = C(\lambda_1 - \lambda'), \qquad \frac{1}{w_0 + x} = C(\lambda - \lambda'),$$

daraus folgt

$$\frac{x}{w} = \frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda_0 - \lambda_1} \cdot \frac{\lambda_1 - \lambda'}{\lambda - \lambda'}.$$

Die Methode ist nur für kleine Widerstände anwendbar. Wenn die Dekremente gross sind, so muss man statt λ einsetzen

$$\lambda - \frac{\lambda^2}{4}.$$

8) Vergleichung von Widerständen durch die Inductionswage[1]).

Die von HUGHES erfundene Inductionswage kann unter bestimmten Bedingungen zur Vergleichung von Leitungsfähigkeiten benutzt werden. Dazu ist nach OBERBECK nöthig, dass ein Wechselstrom durch zwei Rollen A und B und durch eine dritte C hintereinander gesendet wird. C dient nur dazu, um in die festen Rollen eines Elektrodynamometers Wechselströme zu senden. Der Rolle A steht eine andere A', der Rolle B eine andere B' gegenüber; A' und B' werden inducirt, ihre Ströme werden gegeneinander geschaltet und in die bewegliche Rolle des Elektrodynamometers gesendet. Nachdem die Stellung der Rollen so abgeglichen ist, dass die bewegliche Rolle stromlos ist, wird zwischen A und A' das zu untersuchende Metall in Form einer Scheibe gebracht. Die in diesem erzeugten Inductionsströme stören das Gleichgewicht und werden dadurch compensirt, dass zwischen B und B' ebenfalls Metallscheiben von verschiedener Dicke eingesetzt werden, deren Inductionswirkung schon früher gemessen ist. So kann man die Leitungsfähigkeit des zu untersuchenden Metalls durch Einschliessen bestimmen, in derselben Weise, wie man bei einer Wägung das Gewicht in immer engen Grenzen einschliesst.

II. Messung des Widerstandes von Elektrolyten.

Da beim Durchgang eines Stromes durch einen Elektrolyten Polarisation und damit eine elektromotorische Gegenkraft entsteht, so lassen sich die Widerstände solcher zersetzbarer Leiter nicht in derselben Weise mit einem Strom von constanter Richtung messen, wie die metallischen Leiter. Durch Kunstgriffe verschiedener Art muss man also entweder die Polarisation aufheben oder aus dem Resultat der Messungen eliminiren. Man hat dazu folgende Methoden.

1. Messungen mit gleichgerichtetem Strom.

Man bringt die Flüssigkeit in eine calibrirte Röhre, die grade oder U-förmigebogen ist und an deren beiden Enden die Elektroden sich befinden. Die eine Elektrode ist fest, die andere beweglich. Man kann auch zwei messbar zu verschiebende Elektrodenplatten in ein Gefäss mit der Flüssigkeit eintauchen[2]).

Dann kann man zunächst nach der Substitutionsmethode in folgender Weise messen. Man sendet einen Strom von so hoher elektromotorischer Kraft,

[1]) OBERBECK und BERGMANN, WIED. Ann. 31, pag. 792. 1887; OBERBECK, WIED. Ann. 31, pag. 812. 1887; HUGHES, Phil. Mag. (5) 8, pag. 50. 1879; LODGE, Phil. Mag. (5) 9, pag. 123. 1880; RAYLEIGH, Rep. Brit. Assoc. 1880, pag. 472.

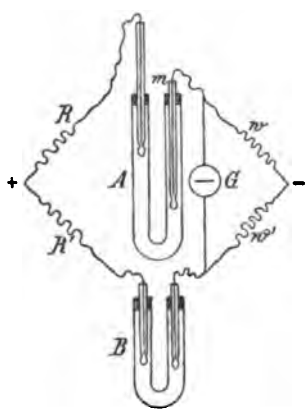
[2]) BECQUEREL, Ann. chim. et phys. (3) 17, pag. 267. 1846.

dass das Maximum der Polarisation erzeugt wird, durch die Flüssigkeit, einen Rheostaten und ein Galvanometer und bestimmt den Ausschlag. Dann verschiebt man die bewegliche Elektrode um ein beliebiges Stück l und schaltet dafür so viel Rheostatenwiderstand ein, bis der Galvanometerausschlag der gleiche ist. Es sei p das Maximum der Polarisation, W der gesammte Flüssigkeitswiderstand, w der des ausgeschalteten Stückes, ρ der Rheostatenwiderstand, der dafür eingeschaltet wird und w' die sonstigen Widerstände, so ist

$$i = \frac{E - p}{w' + W} = \frac{E - p}{w' + W - w + \rho},$$

woraus $w = \rho$ folgt.

Zweitens kann man die Methode des Differentialgalvanometers anwenden, indem man in beide Zweige eine Flüssigkeitssäule einschaltet und in dem einen Zweig allein deren Länge verändert.



(F. 74.)

Drittens kann man in derselben Weise die WHEATSTONE'sche Brücke anwenden[1]) (Fig. 74), indem man in zwei Zweige Rheostaten R und R' und solche Flüssigkeitsröhren A und B bringt, von denen die eine verschiebbare Elektroden hat.

2) Methode von PAALZOW. Da Zinkelektroden in Zinkvitriollösung keine Polarisation erfahren, so taucht PAALZOW solche Elektroden in Zinkvitriollösung und stellt in diese Lösung Thonzellen mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, die durch Heber von verschiedener Länge verbunden werden[2]).

3) Messungen mit Wechselströmen.

Durch Anwendung rasch wechselnder Ströme wird die Polarisation an den Elektroden aufgehoben. Die Methode der Wechselströme ist von F. KOHLRAUSCH und GROTRIAN[3]) ausgebildet und immer weiter vereinfacht worden. Es wird dabei stets die WHEATSTONE'sche Brücke angewendet. Als Erzeuger der Wechselströme wurde zuerst ein Sinusinduktor verwendet, welcher reine Sinusschwingungen giebt. Jetzt wendet man einen gewöhnlichen Inductionsapparat mit NEES-schen Hammer an. Die Vergleichswiderstände müssen bifilar gewickelt sein. In die Brücke schaltet man ein Elektrodynamometer oder ein Telephon ein. Wenn letzteres keinen Ton oder ein Tonminimum giebt, ist die richtige Abgleichung der Widerstände hergestellt. Bei der Anwendung des Elektrodynamometers würde man zu geringe Empfindlichkeit haben, wenn man sowohl die festen wie die bewegliche Rolle in die Brücke einschalten würde, weil die Ablenkung dem Quadrat des Brückenstroms proportional ist; ausserdem kann man dabei den Strom nicht commutiren, da die Richtung des Stromes keinen Unterschied macht, wenn er in beiden Rollen commutirt wird. Diese Uebelstände vermeidet man vollständig, indem man die festen Rollen des Elektrodynamometers in den unverzweigten Hauptstrom (Stromstärke I) und nur die bewegliche Rolle in die Brücke mit einem Commutator (Stromstärke $\pm i$) einschaltet. Die Ablenkung der Rolle ist dann proportional

---

1) TOLLINGER, WIED. Ann. 1, pag. 511. 1877.

2) PAALZOW, POGG. Ann. 136, pag. 489. 1869.

3) F. KOHLRAUSCH und GROTRIAN, POGG. Ann. 154, pag. 3. 1875; F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 6, pag. 36. 1879; 11. pag. 653. 1880.

$$\pm Ii$$

und verschwindet für $i = 0$[1]).

4) Elektrostatische Methode.

Man schickt den Strom von einer Säule durch die in einem Rohr mit eingeschmolzenen Seitenelektroden befindliche Flüssigkeit und durch einen Rheostaten zur Erde. Man bestimmt mit dem Elektrometer die Potentialdifferenz an zwei Querschnitten der Flüssigkeit und sucht diejenige Rheostatenlänge, welche die gleiche Potentialdifferenz ergiebt. Die dazwischen liegenden Widerstände sind dann gleich[2]).

III. Messung des inneren Widerstandes von Elementen.

1) Methode der Wechselströme.

Am raschesten und einfachsten misst man den inneren Widerstand von Elementen nach der unter II 3 angegebenen Methode der Wechselströme in der WHEATSTONE'schen Brücke[3]).

Von früheren Methoden, die jetzt nur noch selten bei wissenschaftlichen Bestimmungen angewendet werden, seien nur folgende erwähnt:

2) Methode von OHM.

Element (elektromotorische Kraft E, Widerstand w_i), Galvanometer (Widerstand w_g) und Rheostat (Widerstand r) werden hintereinandergeschaltet und der Galvanometerausschlag α_1 beobachtet. Dann wird mehr Widerstand aus dem Rheostaten $(r + \rho)$ in den Kreis eingeschaltet und der neue Nadelausschlag α_2 beobachtet, der am besten $= \frac{\alpha_1}{2}$ gemacht wird. Dann ist, wenn C eine Constante bedeutet:

$$\alpha_1 = \frac{CE}{w_i + w_g + r} \qquad \alpha_2 = \frac{CE}{w_i + w_g + r + \rho},$$

woraus

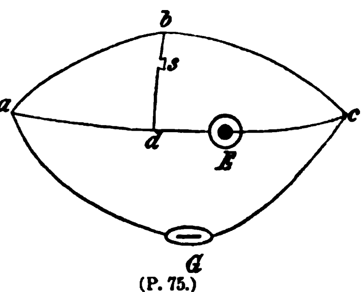
$$w_i(\alpha_1 - \alpha_2) = (w_g + r)(\alpha_2 - \alpha_1) + \rho\alpha_2,$$

also

$$w_i = \frac{\rho - (w_g + r)\left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2} - 1\right)}{\frac{\alpha_1}{\alpha_2} - 1}.$$

Die elektromotorische Kraft muss möglichst constant sein.

3) Methode von MANCE[4]) (Fig. 75).



(F. 75.)

Man macht die WHEATSTONE'sche Drahtcombination, schaltet aber das zu untersuchende Element in eine der Seiten des Drahtvierecks ein (dc in der Figur). In die eine Diagonale kommt das Galvanometer G, in die andere der Schlüssel S. Man verändert den Contaktpunkt b so lange, bis das Galvanometer den-

[1]) S. auch PÜRTHNER, WIED. Ann. 35, pag. 558. 1888.

[2]) LIPPMANN, C. R. 83, pag. 19. 1876; FUCHS, POGG. Ann. 156, pag. 156. 1875; AYRTON u. PERRY, Phil. Mag. (5) 16, pag. 132. 1883; KNOTT, Proc. Roy Soc. Edinb 1882/83, pag. 178; KOLACZEK, Wien. Ber. 89 (2), pag. 873. 1884.

[3]) LESS, WIED. Ann. 15, pag. 80. 1882.

[4]) MANCE, Proc. Roy. Soc. 1871; Abänderungen s. LODGE, Phil. Mag. (5) 3, pag. 515. 1877; GUGLELMO, Atti di Torino 16. 1881; 20, pag. 279. 1885; SOLOTAREFF, Beibl. 9, pag. 343. 1883.

selben Ausschlag giebt, ob nun der Schlüssel niedergedrückt ist oder nicht, dann verhalten sich die Widerstände von

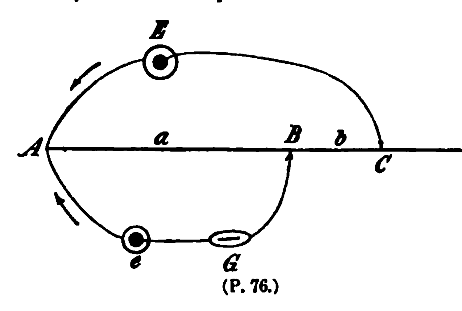
$$dc : bc = ad : ab.$$

Denn in dem Brückenzweig kann dann kein Strom fliessen, mithin muss das Potential in b gleich dem in d sein, also auch der Spannungsverlust auf ab gleich dem auf ad und der Spannungsverlust auf bc gleich dem auf dc. Da nun, wenn die Brücke stromlos ist, im ganzen Zweige abc dieselbe Stromstärke i_1, und im ganzen Zweige adc dieselbe Stromstärke i_2 herrschen muss, so ist

$$i_1 ab = i_2 ad$$
$$i_1 bc = i_2 dc$$
$$\frac{ab}{bc} = \frac{ad}{dc}.$$

Es wird hierbei der Widerstand der geschlossenen Säule bestimmt.

4) Die Compensationsmethode[1]) (Fig. 76).



(F. 76.)

Es sei E die zu untersuchende Säule vom Widerstand W (mit den Verbindungsdrähten nach A und b). Ab ist ein ausgespannter Platindraht, e eine Hilfssäule von kleinerer elektromotorischer Kraft, von der der gleichnamige Pol mit A verbunden wird, wie von der Säule E. G ist ein Galvanometer, bei a und b sind verschiebbare Contakte. Man stellt erst a fest und verschiebt b so lange, bis in G kein Strom fliesst. Dann giebt man dem ersten Contakt eine andere Länge a' und verschiebt b wieder bis b', bis G keinen Strom enthält. Dann ist

$$W = \frac{a'b - ab'}{a - a'}.$$

Denn wenn in G kein Strom fliesst, ist die Stromstärke im Kreise $AEba$ überall dieselbe i. Also ist

$$E = (W + a + b)\, i.$$

Andererseits ist $e = a\, i$, also

$$\frac{E}{e} = \frac{W + a + b}{a} = \frac{W + a' + b'}{a'},$$

woraus einerseits W, wie oben sich ergiebt, andererseits auch $\frac{E}{e}$ gemessen werden kann.

Abänderungen dieser Methode s. in dem Abschnitt »Vergleichung elektromotorischer Kräfte«[2]).

Graetz.

---

[1]) v. Waltenhofen, Pogg. Ann. 134, pag. 218. 1658; Beetz, Pogg. Ann. 142, pag. 573. 1871; Kohlrausch, Leitfaden d. prakt. Physik, 3. Aufl., pag. 173; (6. Aufl., pag. 247); Beetz, Wied. Ann. 3, pag. 1. 1878.

[2]) Ueber andere Methoden s. d. Zusammenstellung in Wiedmann El. I, pag. 480 ff; und Fuchs, Wied. Ann. 21, pag. 274. 1884.

Elektrisches Leitungsvermögen von metallisch leitenden Körpern.

Vorbemerkung.

Jede besondere Substanz hat ihr besonderes Leitungsvermögen. Es ist nämlich der Widerstand eines Drahtes von dieser Substanz von der Länge l und dem Querschnitt q

$$w = \frac{sl}{q},$$

worin man s den specifischen Widerstand nennt. Die Grösse $k = \frac{1}{s}$ nennt man das specifische Leitungsvermögen, oder kurzweg das Leitungsvermögen. Man ist übereingekommen, alle specifischen Widerstände und Leitungsfähigkeiten auf die des Quecksilbers bei 0° zu beziehen, also für Hg (bei 0°) $s = k = 1$ zu setzen. Dann ist der Widerstand einer Quecksilbersäule von der Länge l und dem Querschnitt q einfach gleich

$$w = \frac{l}{q}.$$

Misst man die Länge mit der Einheit 106 cm aus und sei diese Einheit L, und drückt man den Querschnitt Q in mm^2 aus, so erhält man den Widerstand dieses Quecksilberdrahtes in Ohm

$$w = \frac{L}{Q} \text{ Ohm.}$$

Der Widerstand jedes Drahtes aus anderer Substanz ist bei derselben Einheit der Länge und des Querschnittes, wenn k die specifische Leitungsfähigkeit, s der secifische Widerstand ist

$$w = \frac{sL}{Q} = \frac{L}{kQ} \text{ Ohm.}$$

Drückt man die Längen in Metern aus, λ, so erhält man entsprechend die Widerstände in SIEMENS Einheiten

$$w = \frac{s\lambda}{Q} = \frac{\lambda}{kQ} \; S \cdot E.$$

Zuweilen bezeichnet man (namentlich in Frankreich) den Widerstand in Ohm, den ein Würfel von 1 cm Seite besitzt, als den specifischen Widerstand σ der Substanz in Ohm. (Widerstand eines Centimeterwürfels). Man erhält aus den im folgenden angegebenen Leitungsfähigkeiten k diesen specifischen Widerstand nach der Formel

$$\sigma = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{106} \cdot \frac{1}{100} = \frac{1}{k \cdot 10600} \text{ Ohm.}$$

Der Widerstand eines Centimeterwürfels Quecksilber bei 0° ist also

$$\sigma = \frac{1}{10600} \text{ Ohm (legales Ohm).}$$

In wissenschaftlichen Einheiten ausgedrückt ist genauer

$$\sigma = \frac{1}{10632}\,\text{Ohm}\,\left(\text{wissenschaftliche Ohm} = 10^8\,\frac{cm}{sec}\right) = 94060\,\frac{cm}{sec}.^{1)}$$

Da der Widerstand die Dimensionen einer Geschwindigkeit hat, so sind die Dimensionen der elektrischen Leitungsfähigkeit

$$(K) = \left(\frac{T}{L^2}\right).$$

Die elektrische Leitungsfähigkeit des Quecksilbers ist also in absolutem $C \cdot G \cdot S$ Mass

$$K = \frac{10632}{10^8}\left(\frac{sec}{cm^2}\right) = 1{\cdot}0632 \cdot 10^{-4}.$$

I. Elektrische Leitungsfähigkeit der reinen Metalle.

1. Aeltere und neuere Beobachtungen. Die Leitungsfähigkeit der Metalle für den elektrischen Strom ist vielfach seit langer Zeit untersucht worden. Da es sich jedoch allmählich gezeigt hat, dass kleine Verunreinigungen der Metalle ihre Leitungsfähigkeit wesentlich ändern, so sind direkt vergleichbar und wissenschaftlich werthvoll nur diejenigen Zahlen, welche sich auf möglichst vollkommen reine Metalle beziehen. Als die exaktesten Zahlen sind die von MATTHIESSEN anzusehen, der grosse Sorgfalt auf die Reindarstellung der Metalle verwendet hat. Sie sind in der folgenden Tabelle zusammen mit denen einiger neueren Beobachter zusammengestellt. Für die ältere Literatur seien hier nur die Citate angegeben. Sie ist in WIEDEMANN's Elektricität I. pag. 503 f. vollständig zusammengestellt.

1) DAVY, Phil. Trans. 1821. 2, pag. 433.
2) BECQUEREL, Ann. Chim. et Phys. 32, pag. 428. 1828.
3) OHM, SCHWEIGG. Journ. 46, pag. 141. 1826.
4) CHRISTIE, Phil. Trans. 1833. 1, pag. 95.
5) LENZ, POGG. Ann. 34, pag. 418. 1835; 45, pag. 105. 1838.
6) POUILLET, POGG. Ann. 15, pag. 92. 1829; Ann. chim. et phys. (3) 17, pag. 244. 1846.
7) BECQUEREL, Ann. chim. et phys. (3) 17, pag. 261. 1846.
8) BUFF, Ann. d. Chem. u. Pharm. 102, pag. 283. 1857.
9) LAMY, Ann. chim. et phys. 51, pag. 316. 1856.
10) ARNDTSEN, POGG. Ann. 104, pag. 1; 105, pag. 148. 1858.
11) MATTHIESSEN, POGG. Ann. 103, pag. 428. 1858; 115, pag. 353. 1862.
12) G. WIEDEMANN, POGG. Ann. 108, pag. 405. 1859.
13) RIESS, Reibungselektricität, 1, pag. 431.

2. Reine Metalle haben MATTHIESSEN und BOSE[2]) untersucht. Die Leitungsfähigkeit ist bestimmt für 0° und bezogen auf die des Quecksilbers bei 0°. Letztere ist gleich 1 gesetzt. Die Zahlen für Indium rühren von ERHARD her.[3])

Neuere Beobachtungen liegen vor von BENOIT[4]), H. F. WEBER[5]), OBERBECK[6]). H. F. WEBER bestimmte die Dämpfung schwingender Magnetnadeln unter dem Einfluss von stromdurchflossenen Ringen aus dem zu untersuchendem Metall. OBERBECK und BERGMANN maassen die Leitungsfähigkeiten mit der Jnduktionswaage.[7])

---

1) F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 35, pag. 763. 1888.
2) MATTHIESSEN u. v. BOSE, POGG. Ann. 115, pag. 353. 1862.
3) ERHARD, WIED. Ann. 14, pag. 504. 1881.
4) BENOIT, compt. rend. 76, pag. 342. 1873.
5) H. F. WEBER, Berl. Monatsbericht 1880, pag. 476.
6) OBERBECK u. BERGMANN, WIED. Ann. 31, pag. 792. 1887.
7) Die Zahlen von EMO, ATTI DEL R. ISTITUTO Veneto (6) 2, pag. 1884, weichen zum Theil erheblich von diesen ab.

Tabelle der Leitungsfähigkeit reiner Metalle bei 0°.

	MATTHIESSEN u. v. BOSE	BÉNOIT	H.F. WEBER	OBERBECK
Silber hart	60·39	—	—	—
„ weich	65·64	55·86	—	54·87
Kupfer hart	60·36	—	—	—
„ weich	61·70	—	—	—
Gold hart	47·07	—	—	—
„ weich	47·92	—	—	—
Aluminium weich	—	30·86	—	30·17
Zink	17·52	11·92 weich 16·10 hart	16·65	15·93
Cadmium	14·32	13·96 hart	13·95	13·77
Magnesium hart	—	22·57	—	18·94
Indium	11·23	—	—	—
Zinn	7·56	8·237	9·871	9·045
Blei	5·02	4·819	5·111	4·688
Arsen	2·87	—	—	—
Antimon	2·79	—	—	2·459
Wismuth	0·75	—	0·8004	0·8205
Thallium	0·55	—	—	—

Schon aus dieser Tabelle sieht man, dass die Zahlenwerthe selbst für (angeblich) reine Metalle sehr wesentlich, bis zu 25%, von einander abweichen, was ausser von doch noch vorhandenen fremden Beimengungen, namentlich noch sehr wesentlich von Strukturverschiedenheiten und von Mangel an Homogenität herrührt.

Da jedoch die Leitungsfähigkeit für die meisten Metalle in demjenigen Zustand wichtig ist, in welchem sie als käuflich reine zu bezeichnen sind, so sind in der folgenden Tabelle deren Werthe angegeben, wobei zu beachten ist, dass diese Zahlen nur ungefähr Geltung haben, da eben der Begriff der käuflichen Reinheit kein fester ist. Auch diese Zahlen beziehen sich auf $Hg = 1$ und auf die Temperatur 0°.

Tabelle der specifischen Leitungsfähigkeit bei 0° (bezogen auf $Hg = 1$) für käuflich reine Metalle.

	k		k
Aluminium weich	32·35	Silber weich	62·6
Blei	4·80	„ hart	57·8
Eisen	9·67	Wismuth	0·72
Eisendraht schwedisch	9·75	Zink	16·7
Gold weich	45·8	Zinn[1])	7·14
„ hart	45·0	Natrium[2]) bei 21·7°C.	24·57
Kupfer sehr reines	58·9—59	Magnesium bei 17·0°	16·72
„ gewöhnliches	57	Calcium bei 16·8°	14·53
Nickel weich	3·14	Kalium bei 20·4°	13·69
Platin weich	14·4	Lithium bei 20·0°	12·47
Quecksilber	1	Strontium bei 20·0°	4·40

Es seien hier zum praktischen Gebrauch die Widerstände in Ohm einer Reihe von Metallen angeführt, von Drähten, die 1 *m* Länge und 1 *mm* Querschnitt haben (entnommen aus WIEDEMANN, Beibl. 10, pag. 772. 1886).

[1]) S. auch L. WEILER, Centralzeit f. Optik u. Mech. 6, pag. 28. 1885.

[2]) MATTHIESSEN, POGG. Ann. Bd. 100, pag. 185. 1857.



Widerstände ω in Ohm und Temperaturcoëfficienten, α von Drähten von 1 *m* Länge und 1 *mm* Querschnitt.

Metall	ω	α
Aluminium geglüht . .	0·02916	0·00388
Blei gepresst	0·1964	387
Eisen geglüht	0·0973	650
Gold „	0·0206	365
„ hart	0·02097	365
Kupfer	0·0160	380
Neusilber	0·2670	34—37
Nickel geglüht . . .	0·1244	365
Platin „	0·0907	—
Platinsilber	0·2466	032
Quecksilber	0·9434	0907
Silber geglüht . . .	0·01506	377
„ hart	0·01631	377
Wismuth gepresst . .	1·3132	354
Zink gepresst	0·0563	365
Zinn	0·1322	365
Nickelin	0·4114	28

Wie bedeutend kleine Verunreinigungen die Leitungsfähigkeit der Metalle ändern können und selbst, wenn die Verunreinigung von gut leitenden Metallen herrührt, ist z. B. von MATTHIESSEN[1]) gezeigt worden. Nach ihm ist die Leitungsfähigkeit bezogen auf Silber = 100 von

chemisch reinem Gold 72·98
99·7 Gold + 0·3 Silber 66
99·4 Gold + 0·6 Silber 59

Ebenso nimmt die Leitungsfähigkeit des Kupfers von dem Werth 93·08 (Silber = 100) für chemisch reines Metall ab, z. B. auf den Werth 74·91, wenn es 0·05 % Kohle enthält.

Welche Verschiedenheiten im Leitungsvermögen durch Mangel an Homogenität sich zeigen können, lehren Versuche von KIRCHHOFF und HANSEMANN[2]). Bei diesen wurden die Leitungsfähigkeiten der verschiedenen Abschnitte eines und desselben Stabes von 14 *cm* Länge gemessen und ergaben der Reihe nach folgende Zahlen (bei 15°) (in anderer Einheit)

Kupferstab 20·98 · 21·86 · 22·75 · 23·83 · 25·33 · 22·39 · 26·18 · 24·25.
Grösste Abweichung 25 %.
Zinnstab 9·501 · 8·876 · 8·943 · 9·036 · 8·574 · 8·760. Grösste Abweichung 9·7 %.
Eisenstab 6·841 · 6·829 · 6·236 · 6·510. Grösste Abweichung 8·8 %.
Zinkstab 14·43 · 14·54 · 14·74 · 14·72 · 12·02. Grösste Abweichung 3·7 %.
Bleistab 4·643 · 4·677 · 4·517 · 4·461 · 4·539. Grösste Abweichung 4·6 %.

3. Abhängigkeit der Leitungsfähigkeit reiner Metalle von der Temperatur.

Der Widerstand aller Metalle nimmt mit wachsender Temperatur zu, die Leitungsfähigkeit derselben für die Elektricität nimmt also mit wachsender Temperatur ab. Die reinen Metalle sind von MATTHIESSEN und v. BOSE[3]) darauf hin

[1]) MATTHIESSEN, POGG. Ann. 109, pag. 452. 1860; 110, pag. 222. 1860. S. auch JOHNSON, Beibl. 6, pag. 32. R. LENZ, Beibl. 8, pag. 39.

[2]) KIRCHHOFF u. HANSEMANN, WIED. Ann. 13, pag. 415. 1881.

[3]) MATTHIESSEN u. v. BOSE, POGG. Ann. 115, pag. 355. 1862.

untersucht worden. Sie bestimmten die Leitungsfähigkeit k der Metalle als Funktion der Temperatur und zwar im Intervall von 0° bis 100°. Sie stellten die Leitungsfähigkeit bei t^0 dar durch

$$k_t = k_0(1 - \alpha t + \beta t^2)$$

und fanden für α und β folgende Werthe

Metall	α	β
Silber hart	0·0038287	0·000009848
„ weich	0·0038287	
Kupfer hart	0·0036701	9009
„ weich	0·0036701	
Gold hart	0·0036745	8443
„ weich	0·0036745	
Zink	0·0037047	8274
Cadmium	0·0036871	7575
Zinn	0·0036029	6136
Blei	0·0038756	9146
Arsen	0·0038996	8879
Antimon	0·0039826	10364
Wismuth	0·0035216	5728
Thallium	0·0040264	8844
Eisen	0·0051182	12915
Kalium.	0·004066	11668
Natrium	0·003294	3903

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, worauf zuerst ARNDTSEN[1]) aufmerksam machte, dass die Werthe von α für sämmtliche Metalle sehr nahe bei einander liegen, nahezu gleich sind. CLAUSIUS[2]), erinnerte daran, dass der Mittelwerth dieser Zahlen 0·00365 wäre, d. h. gleich den Ausdehnungscoëfficienten der Gase. Wenn die Zunahme der Leitungsfähigkeit von Metallen eine allgemeine, nicht von der Substanz abhängige Grösse sei, so müsste sie mit der absoluten Temperatur in Beziehung stehen.

4. Leitungsfähigkeit bei höheren Temperaturen.

Diese einfachen Verhältnisse für die Zunahme des Widerstandes bei allen Metallen gelten nun nicht blos in dem Intervall von 0° bis 100°, sondern auch dann, wenn man zu viel höheren Temperaturen, beinahe bis zum Schmelzpunkt übergeht. Nach früheren, mehr qualitativen Versuchen von MÜLLER[3]) hat BENOIST[4]) derartige Messungen ausgeführt, in denen er die Drähte durch siedendes Wasser auf 100°, durch siedendes Quecksilber auf 360°, siedenden Schwefel auf 440° und siedendes Cadmium auf 860° erhitzte. Er giebt in der folgenden Tabelle zunächst die Leitungsfähigkeiten k seiner Metalle bei 0° (bezogen auf Silber = 100) und zugleich den Widerstand r eines Drahtes von 1 m Länge und 1 mm^2 Querschnitt in Ohm.

[1]) ARNDTSEN, POGG. Ann. 104, pag. 1. 1858.

[2]) CLAUSIUS, POGG. Ann. 104, pag. 650. 1858 (Vergl. auch AUERBACH, WIED. Ann. 8, pag. 479. 1879.)

[3]) MÜLLER, POGG. Ann. 104, pag. 176. 1858. Andere qualitative Versuche s. MACTAREANE, Proc. Ed. Soc. 8, pag. 629. 1875; WALTENHOFEN, Berl. Ber. pag. 83. 1874.

[4]) BENOIST, Compt. rend. 76, pag. 342. 1873.

Name des Metalls	$K(Ag = 100)$	r in Ohm
Aluminium, weich	49·7	0·0309
Aluminiumbronze, weich . .	13·0	0·1189
Reines Blei	7·76	0·1985
Reines Cadmium, gehämmert	22·5	0·0685
Eisen, weich	12·7	0·1216
Reines Gold, weich . . .	71	0·0217
Kupfer, weich	90	0·0171
Magnesium, gehämmert . .	36·4	0·0423
Messing, weich	22·3	0·0691
Neusilber, weich	1·80	0·2654
Palladium, weich	11·1	0·1384
Platin, weich	9·77	0·1575
Quecksilber	1·61	0·9564
Silber, weich	100	0·0154
Silber, (½ weich)	80	0·0193
Stahl, weich	14·0	0·1099
Thallium	8·41	0·1831
Reines Zink, (weich bei 350°)	27·5	0·0565
Reines Zink, gehämmert . .	25·9	0·0594
Reines Zinn	13·3	0·1161

Die Aenderung des Widerstandes mit der Temperatur (bis zu 860°) ist durch die Formel

$$R_t = R_0(1 + \alpha t + \beta t^2)$$

dargestellt, worin α und β folgende Werthe haben:

Name des Metalls	α	β
Aluminium	0·003876	0·000001320
Blei	954	1430
Cadmium	4264	1765
Eisen	4516	5828
Gold	3678	0426
Kupfer	3637	0587
Magnesium	3870	0863
Palladium	2787	0611
Platin	2454	0594
Quecksilber	0882	1140
Silber	3972	0687
Silber (½)	3522	0667
Stahl	4978	7351
Thallium	4125	3488
Zink	4192	1481
Zinn	4028	5826

Auch hierbei liegt also der Werth von α noch für alle Metalle innerhalb enger Grenzen.

C. W. Siemens[1]) hat die Aenderung des Widerstandes mit wachsender Temperatur von $t = 0$ bis $t =$ etwa 750°C auf die absolute Temperatur T bezogen und den Widerstand r durch folgende Formeln dargestellt

$$\text{Platin} \quad r = 0{\cdot}034369\sqrt{T} + 0{\cdot}00216407 \cdot T - 0{\cdot}2413$$
$$\text{Kupfer} \quad r = 0{\cdot}026577\sqrt{T} + 0{\cdot}0031443 \quad T - 0{\cdot}22751$$
$$\text{Eisen} \quad r = 0{\cdot}072545\sqrt{T} + 0{\cdot}0038133 \quad T - 1{\cdot}23971.$$

[1]) C. W. Siemens, Proc. Roy. Soc. 19, pag. 443. 1871.

Ein ganz besonderes Verhalten zeigt Eisen[1]. Der Temperaturcoëfficient α beträgt bei ihm bei gewöhnlicher Temperatur 0·0048 und nimmt langsam zu bis auf 0·018 dicht unterhalb 855°. Bei dieser Temperatur ändert er sich plötzlich auf 0·0067. Dies ist nahezu dieselbe Temperatur, bei der die Magnetisirung des Eisens verschwindet. Aehnlich sollen sich einige Legirungen verhalten[2].

Ueber Nickel haben W. KOHLRAUSCH[3], KNOTT[4] und BATTELI[5] Untersuchungen angestellt ohne allgemeine Resultate.

5. **Leitungsfähigkeit bei sehr tiefen Temperaturen.**

Wenn die Leitungsfähigkeit mit steigender Temperatur proportional der absoluten Temperatur abnimmt, so ist zu erwarten, dass bei sehr tiefen Temperaturen die Leitungsfähigkeit der Metalle ausserordentlich stark zunimmt und in der Nähe des absoluten Nullpunktes unendlich gross wird. Versuche darüber sind an Kupfer von CAILLETET u. BOUTY[6] und von WROBLEWSKI[7] angestellt worden. WROBLEWSKI untersuchte die Leitungsfähigkeit des Kupfers bei den Temperaturen 100°, c. 20°, 0°, — 103° (Siedetemperatur des Aethylens bei 1 Atm. Druck), — 146° (kritische Temperatur des Stickstoffes), — 193° (Siedetemperatur des Stickstoffes), — 200 bis 202° (ungefähre Erstarrungstemperatur des Stickstoffes).

Es ergaben sich folgende Zahlen für die Leitungsfähigkeit k des Kupfers, bezogen auf diejenige bei 0° als Einheit, und für den Temperaturcoëfficienten α. Letzterer ist aus zwei benachbarten Temperaturen berechnet und auf 0° bezogen. Es ist also $w_\vartheta - w_{\vartheta'} = w_0(\vartheta - \vartheta')$ gesetzt, wo ϑ und ϑ' zwei Temperaturen sind

ϑ	k	α
0	1	—
— 103	1·743	0·00414
— 146	2·657	0·004588
— 193	6·231	0·004592
— 200	8·729	0·006562

Die Leitungsfähigkeit wächst also noch rascher, als man nach dem Verhalten bei höheren Temperaturen vermuthen sollte, und würde schon oberhalb — 273° unendlich werden, wenn dies Wachsthum andauerte.

Auch CAILLETET und BOUTY fanden, dass die Temperaturcoëfficienten bei niederen Temperaturen grösser werden. Es ergaben sich nämlich für das α der Formel

$$w = w_0(1 + \alpha t)$$

folgende Werthe, wenn t zwischen den Grenzen t_1 und t_2 lag:

Metall	t_1	t_2	α
Silber	29·79°	— 101·75	0·00385
Aluminium	27·7	— 90·57	0·00388
Magnesium	0	— 88·31	0·00390
Zinn	0	— 85·08	0·00424
Eisen	0	— 92·0	0·00490
Kupfer	0	— 58·22	0·00408
	— 63·5	— 101.30	0·00426
	— 113·08	— 122·82	0·00424

[1] HOPKINSON, Proc. Roy. Soc. Lond. 45, pag. 457. 1889.
[2] LE CHATELIER, Compt. rend. 111, pag. 454. 1890.
[3] W. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 33, pag. 42. 1888.
[4] KNOTT, Trans. Roy. Soc. Edinb. 33 (1), pag. 187. 1887.
[5] BATTELLI, Atti della R. Acad. di Torino. 22, pag. 169. 1888.
[6] CAILLETET u. BOUTY, Compt. rend. 100, pag. 1188. 1885.
[7] WROBLEWSKI, WIED. Ann. 26, pag. 27. 1885.

6. Einfluss von Strukturänderungen auf die Leitungsfähigkeit der Metalle.

Alle Strukturänderungen haben einen wesentlichen Einfluss auf die Leitungsfähigkeit, bald im Sinne einer Zunahme, bald im Sinne einer Abnahme derselben[1]).

a) durch Compression wird die Leitungsfähigkeit verkleinert[2]);

b) ebenso durch Dehnung wird die Leitungsfähigkeit verkleinert[3]);

c) durch Torsion ändert sich der Widerstand und die Stromvertheilung in Metallen[4]);

d) durch Ziehen, Wickeln wird die Leitungsfähigkeit verändert[5]);

e) Härten, Ausglühen, Ablöschen vermindert in manchen Fällen und vermehrt in anderen die Leitungsfähigkeit bedeutend[6]) (insbesondere bei Stahl auf das 2—3fache);

f) Gevulverte Metalle (auch Kohle, Metalloxyd etc.) leiten den Strom um so besser, je enger die Berührung zwischen den Theilchen ist[7].) Ihre Leitungsfähigkeit wächst aber mit steigender Temperatur, wegen der besseren Berührung[8]);

g) nach starkem Erwärmen ist die Leitungsfäkigkeit der Metalle geändert[9]);

h) Ausziehen und Zusammenlassen von Spiralen (aus Nickeldraht) ändert die Leitungsfähigkeit in cyklischer Weise[10]).

7) Einfluss der Magnetisirung auf die Leitungsfähigkeit der Metalle.

Manche Metalle erfahren eine Aenderung ihres Leitungsvermögens, wenn sie in ein magnetisches Feld gebracht werden, und zwar nimmt bei Eisen und Nickel nach W. Thomson[11]) der Widerstand in Richtung der magnetischen Kraftlinien zu, senkreckt dazu ab[12]).

---

1) Ueber etwaige Beziehungen zur Elasticität s. Ascoli Mem. delle R. Ac. dei Lincei 4. 1887; 6, pag. 502.

2) Wartmann, Archiv. natur. sciences (4) pag. 12. 1859; Chwolson, Bull. d. St. Petersbourg 11, pag. 353. 1880.

3) Mousson, Neue Schweizer Zeitschr. 14, pag. 37. 1855; de Marchi, Beibl. 5, pag. 680; Tomlinson, Proceed. Roy. Soc. 25, pag. 451. 1876; 26, pag. 401. 1877; Proc. R. S. 1881; Phil. Trans. 1883; 1, Mac Gregor, Beibl. 1, pag. 292; Meik u. Murray, ibidem. Pine. Proc. Amer. Acad. 11, pag. 303. 1876; Götz u. Kurz, Exner, Rep. 20, pag. 739. 1884; 21, pag. 87. 1885.

4) W. Thomson, Nat. 17, pag. 180. 1878; Witkowski, Proc. Roy. Soc. Edinb. 1881.

5) Mousson l. c., Hoppe, Phil. Mag. (5) 18, pag. 433. 1884.

6) Barus, Wied. Ann. 7, pag. 385. 1879; Matthiessen, Pogg. Ann 115, pag. 353. 1862; W. Siemens, Pogg. Ann. 110, pag. 18. 1860; Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) 17, pag. 253. 1846; Chwolson, Beibl. 1, pag. 363. 1877.

7) Rijske, Arch. Néerl. 14, pag. 1. 1879; Auerbach, Wied. Ann. 28, pag. 604. 1886; s. a. Calzecchi Onesti, N. Cim. 16, pag. 58. 1884 und Diskussion.

8) Meidinger, Dingl. J. 148, pag. 364. 1858; Mahiessen, Pogg. Ann. 103, pag. 432. 1858; Beetz, Pogg. Ann. 111, pag. 619. 1860; du Moncel, Compt. rend. 81, pag. 766. 1875; 87, pag. 131. 1878.

9) Ausser von Becquerel, Siemens u. Matthiessen (l. c.) sind darüber Versuche angestellt von Chwolson, Bull. d. St. Petersbourg 23, pag. 465. 1877; Kalischer, Carl. Rep. 18, pag. 193. 1882; Bergmann, Wied. Ann. 36, pag. 783. 1889.

10) Schumann, Wied. Ann. 38, pag. 256. 1889.

11) W. Thomson, Math. and Phys. Papers, 2, pag. 307.

12) Weitere Literatur darüber: Adams, Phil. Mag. (5) 1, pag. 153. 1876: de Lucchi, Atti del R. Ist. Ven. 8, pag. 17. 1882; Beetz, Pogg. Ann. 128, pag. 202. 1866; Tomlinson, Proc. R. Soc. Lond. 33, pag. 276. 1882; Phil. Trans. 1883, pag. 1; Righi, Journal de Phys. (2) 3, pag. 355. 1884; Hurion, Compt. rend. 98, pag. 1257. 1884; Leduc, Compt. rend. 98, pag. 673. 1884 u. 102, pag. 358. 1886; Ettingshausen u. Nernst, Wien Ber. 94, (2), pag. 560. 1886.

Aus den neuesten Versuchen von GOLDHAMMER[1]) sei hier folgendes angeführt. Die Metalle wurden in Form von Platten angewendet.

1) Wismuth. Der Widerstand nimmt im magnetischen Felde immer zu. Bezeichnet Δw die Widerstandsänderung im magnetischen Felde, w den Widerstand ohne Magnetismus, so variirt $\frac{100\Delta w}{w}$ zwischen 0·09 und 0·15.

Waren die Platten ‖ magnetischen Kraftlinien und die Stromrichtung ‖ Kraftlinien (Lage I)

oder „ „ ⊥ „ „ „ „ „ ⊥ „ (Lage II),

so war $\frac{\Delta w}{w}$ gleich.

War dagegen die Platten ‖ magn. Kraftlinien und die Stromrichtung ⊥ Kraftlinien (Lage III),

so war $\frac{\Delta w}{w}$ 1·5 mal grösser.

2) Tellur. Der Widerstand nahm im magnetischen Felde immer zu, aber weniger als bei Wismuth.

Am grössten ist diese Zunahme in Lage I, dann folgt Lage II, dann III.

3) Antimon. Die Widerstandszunahme ist in den Lagen I, II, III, nahezu die gleiche.

Anders als bei diesen drei diamagnetischen Metallen stellen sich die Verhältnisse bei den magnetischen.

4) Nickel. Der Widerstand nimmt in der Richtung der magnetischen Kraftlinie zu, senkrecht dazu ab. Die Abnahme ist im Allgemeinen 2—5 mal kleiner als die Zunahme.

5) Kobalt. Dieses verhält sich ganz so wie Nickel; nur ist die Zunahme des Widerstandes in der Richtung der Kraftlinien viel kleiner als bei Nickel. Die Abnahme senkrecht zu den Kraftlinien ist ungefähr ebenso gross wie bei Nickel.

6) Eisen. Die Wirkung ist sehr gering, aber von derselben Art wie bei Ni und Co, d. h. Zunahme ‖ Kraftlinien, Abnahme ⊥ Kraftlinien.



(P. 77.)

Diese Verhältnisse wurden bei Wismuth, wo die magnetische Einwirkung am stärksten ist, am meisten untersucht, zunächst von RIGHI, dann von ETTINGSHAUSEN und NERNST, E. VAN AUBEL[2]), LENARD[3]) und anderen. LENARD verwendete schmale Wismuthspiralen (Fig. 77), wie sie jetzt von HARTMANN und BRAUN verfertigt werden. Der Widerstand derselben war gegen gleichgerichtete

[1]) GOLDHAMMER, WIED. Ann. 31, pag. 360. 1887.

[2]) E. v. AUBEL, Arch. de Gen. (3) 19, pag. 105. 1888; Phil. Mag. (5) 28, pag. 332. 1849.

[3]) LENARD, WIED. Ann. 39, pag. 669. 1890.

Ströme ein anderer, wie gegen Wechselströme. Es ergaben sich, wenn der Wismuthdraht in ein Magnetfeld von verschiedener Stärke (in $C \cdot G \cdot S$ gemessen) gebracht wurde und senkrecht zu den Kraftlinien stand, folgende Werthe für die Widerstände (für gleichgerichtete Ströme).

Wismuthdraht senkrecht zu den Kraftlinien.

Magnetfeld $C \cdot G \cdot S$	Widerstand
0	1
2000	1·049
4000	1·126
6000	1·217
8000	1·316
10000	1·420
12000	1·527
14000	1·634
16000	1·740

War der Wismuthdraht parallel zu den Kraftlinien, so ergab sich

Wismuthdraht parallel zu den Kraftlinien.

Magnetfeld	Widerstand
0	1
7390	1·203
9880	1·233
10930	1·302

Der specifische Widerstand des Wismuths ergab sich um so kleiner, je sorgfältiger gereinigt, und zwar elektrolytisch gereinigt das Wismuth war. Das reinste Wismuth zeigte gegen Quecksilber einen specifischen Widerstand $w = 1{\cdot}152 - 1{\cdot}227$ bei 22°.

Die grossen Aenderungen des Widerstandes von Wismuthdraht machen es daher geeignet, zur Messung der Stärke von Magnetfeldern zu dienen, wofür obige Spiralen construirt sind.

Bei Antimon und Tellur erhielt Lenard viel geringere Aenderungen ($\perp$ zu den Kraftlinien), nämlich für

Antimon

Magnetfeld ($C \cdot G \cdot S$)	Widerstand
0	1
4210	1·005
6620	1·012

Tellur

Magnetfeld $C \cdot G \cdot S$	Widerstand
0	1
11450	1·0016—1·003

Auffallender Weise ergaben sich die specifischen Widerstände, sowie auch die Aenderungen derselben bei allen drei Substanzen anders für gleichgerichtete Ströme als für Wechselströme von Perioden, die noch mit dem Telephon erkannt werden konnten. Auf der Selbstinduktion beruhte dieser Unterschied angeblich nicht.

8) Leitungsfähigkeit flüssiger und erstarrender Metalle.

Die Leitungsfähigkeit des Quecksilbers bei 0° ist oben angegeben. Sie

ändert sich mit der Temperatur viel weniger als die der festen Metalle. Wenn das Quecksilber sehr rein ist, so ist die Leitungsfähigkeit desselben bei t°, wenn sie bei 0° gleich 100 gesetzt wird, nach[1])

MATTHIESSEN und v. BOSE . . .	$k_\tau = 100 - 0{\cdot}07443t + 0{\cdot}00008263t^2$,
MÜLLER	$k_\tau = 100 - 0{\cdot}118t$,
E. BECQUEREL	$k_\tau = 100 - 0{\cdot}104t$,
W. SIEMENS	$k_\tau = 100 - 0{\cdot}0985t$,
SCHRÖDER VAN DER KOLK . . .	$k_\tau = 100 - 0{\cdot}086t$,
SIEMENS und HALSKE[2])	$k_\tau = 100 - 0{\cdot}0889t$,
RAYLEIGH und SIDGWICH[3]) . . .	$k_\tau = 100 - 0{\cdot}0869t$,
LENZ und RESTZOFF[4])	$k_\tau = 100 - 0{\cdot}0884t$,
MASCART, NERVILLE und BENOIT[5]) .	$k_\tau = 100 - 0{\cdot}0895t$,
STRECKER[6])	$k_\tau = 100 - 0{\cdot}0907t$.

Für Temperaturen zwischen — 30° und + 45° fand C. L. WEBER[7])

$$k_\tau = 100 - 0{\cdot}0927\ t.$$

Lässt man das Quecksilber erstarren, so tritt nach C. L. WEBER beim Festwerden eine bedeutende Erhöhung der Leitungsfähigkeit statt. Die Leitungsfähigkeit ist für das feste Metall beim Schmelzpunkt etwa 4mal so gross, als für das flüssige, unmittelbar vor dem Erstarren[8]).

Der Temperaturcoëfficient des Widerstandes des festen Quecksilbers wird

$$0{\cdot}004549,$$

ist also nicht mehr weit von dem Werth desselben für andere feste Metalle entfernt.

Geschmolzenes Kalium und Natrium wurden von MATTHIESSEN[9]) untersucht.

So lange Natrium fest ist, also unterhalb des Schmelzpunktes 96°, war die Leitungsfähigkeit

$$\lambda = 32{\cdot}54 - 0{\cdot}1179\ t + 0{\cdot}000127\ t^2.$$

Im flüssigen Zustand von 96·1° bis 120° war

$$\lambda = 23{\cdot}38 - 0{\cdot}07222\ t,$$

also auch hier ist der Temperaturcoëfficient im flüssigen Zustand kleiner als der für feste Metalle.

Bei Kalium wurde ebenso gefunden:

Im festen Zustand (0—46·8°) . . $\lambda = 20{\cdot}14 - 0{\cdot}0819\ t + 0{\cdot}000235\ t^2$,
im erweichenden Zustand (46·8—56·8°) $\lambda = 668{\cdot}26 - 40{\cdot}402t + 0{\cdot}83801\ t^2 - 0{\cdot}0058155\ t^3$,
im flüssigen Zustand (56·8—100°). $\lambda = 13{\cdot}35 - 0{\cdot}03393\ t$.

Beim Festwerden von geschmolzenen K und Na wird also, wie bei Hg, der Widerstand sprungweise geringer.

---

1) S. die Zusammenstellung in WIED. Elektr. I, pag. 528.
2) SIEMENS u. HALSKE, Elektrotechn. Zeitschr. III, pag. 408. 1882.
3) RAYLEIGH u. SIDGWICH, Phil. Trans. 1, pag. 173. 1883.
4) LENZ u. RESTZOFF, Etudes électrometrologiques 2. 1884.
5) MASCART, NERVILLE u. BENOIT, Résumé d'expériences sur la determination de l'ohm 1884.
6) STRECKER, WIED. Ann. 25, pag. 475. 1885.
7) C. L. WEBER, WIED. Ann. 25, pag. 249. 1885 (s. auch GRUMNACH, WIED. Ann. 35, pag. 764. 1888, u. Diskussion).
8) Auch BOUTY u. CAILLETET fanden (Compt. rend. 100, pag. 1188. 1885) eine Steigerung der Leitungsfähigkeit im Verhältniss von 1 : 4·087.
9) MATTHIESSEN, POGG. Ann. 100, pag. 188. 1857.



Dasselbe findet bei Zinn[1]) und Blei[2]) und Cadmium[3]) statt. Dagegen wird umgekehrt (nach DE LA RIVE) beim Festwerden von geschmolzenem Wismuth und Antimon der Widerstand sprungweise höher. DE LA RIVE giebt folgende Zahlen für die Leitungsfähigkeit der Metalle bei verschiedenen Temperaturen t und beim Schmelzpunkt ϑ (sowohl vor dem Schmelzen als nachher). Die Leitungsfähigkeit des Quecksilbers (bei 21°) ist = 1 gesetzt.

	$t = 358°$	$t = 440°$	$t = 460°$	ϑ fest	ϑ flüssig
Zinn	1·88	—	1·42	4·4	2·0
Zink	—	2·58	—	5·2	2·6
Blei	—	—	0·771	1·9	1·0
Cadmium . . .	—	2·62	—	5·0	2·8
Wismuth . . .	0·70		0·596	0·43	0·73
Antimon . . .	—		0·788	0·59	0·84

Bezeichnet r_1 den Widerstand bei 358°, r_2 den bei 860°, so ist $\frac{r_2 - r_1}{r_1} =$

0·32 für Eisen,
0·24 „ Blei,
0·18 „ Wismuth.

II. Elektrische Leitungsfähigkeit von Legirungen.

1) Drei Gruppen von Legirungen. Da die Leitungsfähigkeit der Metalle sehr wesentlich von dem Grade ihrer Reinheit abhängt, da sie sehr bedeutend durch kleine Beimengungen von anderen Metallen verändert wird, so unternahmen MATTHIESSEN u. A. eine ausführliche Untersuchung des Verhaltens der Legirungen, da aus diesen die Gesetze über die Veränderung der Leitungsfähigkeit von Metallen durch Beimengungen sich ergeben konnten.

Aus den Untersuchungen der verschiedenen Beobachter, insbesondere von MATTHIESSEN und HOLZMANN[4]) und MATTHIESSEN und VOIGT[5]) ergab sich, dass in Bezug auf ihre Legirungen die Metalle sich in zwei Gruppen eintheilen lassen, welche verschiedene Eigenschaften haben.

I. Zur Gruppe I gehören:
Blei, Zinn, Cadmium, Zink.

Diese Gruppe hat folgende Eigenschaften:

1) Die Legirungen dieser Metalle untereinander haben das mittlere Leitungsvermögen der in ihnen gemischten Volumina der einzelnen Metalle.

2) Der Temperaturcoëfficient des Widerstandes ist bei ihnen nahezu derselbe, wie für die reinen Metalle, nämlich im Mittel 0·002930.

II. Zur Gruppe II gehören:
Wismuth, Antimon, Platin, Palladium, Eisen, Aluminium, Natrium, Gold, Kupfer, Silber, Thallium.

Diese Gruppe hat folgende Eigenschaften:

1) Wird eines dieser Metalle mit einem Metall der Gruppe I legirt, auch wenn nur wenig von I in die Legirung eintritt, so ist die Leitungsfähigkeit der

[1]) W. SIEMENS, POGG. Ann. 113, pag. 99. 1861.
[2]) MATTHIESSEN, POGG. Ann. 116, pag. 379. 1862.
[3]) DE LA RIVE, Compt. rend. 57, pag. 698. 1863.
[4]) MATTHIESSEN u. HOLZMANN, POGG. Ann. 110, pag. 190. 1860.
[5]) MATTHIESSEN u. VOIGT, POGG. Ann. 116, pag. 369. 1862; 122, pag. 19. 1864.

Legirung bedeutend kleiner, als es nach dem Verhältniss der Volumina folgen würde.

2) Ein Metall der Gruppe I kann viel von der Gruppe II aufnehmen, ohne dass die Leitungsfähigkeit von I sich bedeutend ändert.

3) Legirungen aus zwei Metallen der Gruppe II untereinander haben gewöhnlich kleinere Leitungsvermögen, als den gemengten Volumina entsprechen.

4) Die Abnahme des Leitungsvermögens mit steigender Temperatur ist für die Legirungen dieser Gruppe geringer als für die reinen Metalle und die Gruppe I.[1])

Zu keiner dieser beiden Gruppen gehört streng genommen das Quecksilber, welches als eine besondere

III. Gruppe: Quecksilber,

anzusehen ist.

Aus den Zahlenwerthen für die Leitungsfähigkeit der Legirungen gelang es in der That MATTHIESSEN und VOIGT in manchen Fällen die Leitungsfähigkeit reiner Metalle aus der von käuflichen, also verunreinigten abzuleiten[1]).

2) Amalgame.

Aus den oben angeführten beiden Klassen von Legirungen, welche MATTHIESSEN festgestellt hat, treten die Legirungen mit Quecksilber, die Amalgame, ganz heraus. Sie gehören, wie erwähnt, weder zur ersten noch zur zweiten Klasse. Die Leitungsfähigkeit verschiedener Amalgame hat C. L. WEBER[2]) zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, wo sie fest waren, dann aber, um alle Struktureinflüsse zu vermeiden, bei hoher Temperatur[3]) (240—260°) untersucht, und zwar Legirungen von Hg mit Sn, Bi, Pb und Cd.

Es zeigte sich, dass die Leitungsfähigkeit der Legirungen nicht die mittlere Leitungsfähigkeit der Componenten ist. Der Widerstand nimmt stets rasch ab, sobald dem Quecksilber nur wenige Procente fremden Metalls zugesetzt werden. Bei weiterem Zusatz fremden Metalls nähert sich bei Sn und Cd der Widerstand der Legirung dem des fremden Metalls. Dagegen erreicht der Widerstand bei Bi- und Pb-Amalgamen zuerst ein Minimum, nimmt dann zu und erreicht ein Maximum, von dem aus es wieder sinkt.

Während bei den Legirungen der Klasse II von MATTHIESSEN die Leitungsfähigkeit des besser leitenden Metalls rasch abfällt durch Zusatz geringer Mengen eines anderen Metalls, nimmt bei Quecksilberlegirungen umgekehrt in diesem Falle die Leitungsfähigkeit des Quecksilbers zu[4]).

Einige leicht schmelzbare Legirungen hat C. L. WEBER[5]) in jüngster Zeit untersucht, nämlich ROSE'sches, LIPOWITZ'sches und WOOD'sches Metall.

(ROSE'sches Metall . . 48·90 Thle. Bi + 23·55 Sn + 27·54 Pb
LIPOWITZ'sches Metall . 49·98 „ Bi + 12·76 Sn + 26·88 Pb + 10·38 Cd
WOOD'sches Metall . . 55·74 „ Bi + 13·73 Sn + 13·73 Pb + 16·80 Cd.)

Im flüssigen Zustand ändern diese drei Legirungen ihren Widerstand mit abnehmender Temperatur nur wenig, so dass der Widerstand mit abnehmender Temperatur abnimmt und zwar beim ROSE'schen Metall um 0·0007, beim LIPOWITZ'schen um 0·005 seines Werthes pro Grad. Beim Erstarren zeigt sich, wie

1) MATTHIESSEN u. VOIGT, POGG. Ann. 122, pag. 68. 1864.
2) C. L. WEBER, WIED. Ann. 23, pag. 474. 1884.
3) C. L. WEBER, WIED. Ann. 31, pag. 243. 1887.
4) Na- und K-Amalgame hat auch GRIMALDI, R. Acc. dei Lincei (4) 1887, pag. 32, untersucht, andere Amalgame BATTELLI, ebenda, pag. 19.
5) C. L. WEBER, WIED. Ann. 27, pag. 145. 1886.



bei den reinen Metallen (s. o.), eine plötzliche starke Abnahme des Widerstandes, beim ROSE'schen Metall um 20%, beim LIPOWITZ'schen um 54%, während dieser Sprung z. B. beim Quecksilber 400% beträgt (s. o. pag. 277). In einer folgenden Arbeit untersuchte WEBER[1]) einige Legirungen von Zinn und Blei und von Zinn und Wismuth. Die Blei-Zinn-Legirungen bekommen beim Schmelzen eine rapide Widerstandsvermehrung von 50—60%, wie ja auch reines Blei und Zinn (s. o. pag. 278). Dagegen zeigten die Wismuth-Zinn-Legirungen beim Schmelzen eine Abnahme des Widerstandes, wie das reine Wismuth selbst[2]) (s. o. pag. 278).

3) Praktisch angewendete Legirungen. Einige Metalllegirungen haben die Eigenschaft, dass ihr Temperaturcoëfficient ein sehr geringer ist, so dass sie sich besonders zur Herstellung von mit der Temperatur unveränderlichen Widerständen eignen.

Platinoid[3]) (Legirung von Neusilber mit 1—2% Wolframmetall):

Widerstand eines Centimeterwürfels Neusilber	$20{\cdot}935 \cdot 10^{-6}$ Ohm,
„ „ „ „ „	$31{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$ Ohm,
Temperaturcoëfficient für Neusilber	0·044,
„ „ „ „	0·02037.

Ueber Platin, Iridium, Nickelin, Platinsilber liegt eine sehr ausführliche Untersuchung von KLEMENCIC[4]) vor.

Ueber einige neuere wichtige Metalllegirungen, die namentlich zur Herstellung von Widerstandsrollen gebraucht werden, machen FEUSSNER und LINDECK[5]) folgende Angaben. Der specifische Widerstand ist in Milliontel Ohm für den Centimeterwürfel angeführt. Die ersten Zahlen geben die Zusammensetzung.

Zusammensetzung	I	II	III	IV	V	VI	Mangankupfer	Nickelmangankupfer
	Neusilber	Nickelin		Rheotan	Patentnickel			
		Durchm. 1·0 mm	Durchm. 0·1 mm		Durchm. 0·6 mm	Durchm. 1·0 mm		
Cu . . .	60·16	61·63	54·57	53·28	74·41	74·76	70	73
Zn . . .	25·37	19·67	20·44	16·89	0·23	0·52	—	—
Sn . . .	—	—	—	—	—	Spur	—	—
Ni . . .	14·03	18·46	24·48	25·31	25·10	24·14	—	3
Fe . . .	0·30	0·24	0·64	4·46	0·42	0·70	—	—
Co . . .	Spur	0·19	—	—	Spur	Spur	—	—
Mn . . .	„	0·18	0·27	0·37	0·13	0·17	30	24
Specifischer Widerstand	30·0	33·2	44·8	52·5	34·2	32·8	100·6	47·7
Temperaturcoëfficient	0·00036	0·00030	0·00033	0·00041	0·00019	0·00021	0·00004	—0·00003

III. Beziehung der elektrischen Leitungsfähigkeit der Metalle und Legirungen zu ihrer Wärmeleitungsfähigkeit.

Die Leitungsfähigkeit der Metalle für Elektricität ist nahezu proportional ihrer Leitungsfähigkeit für die Wärme. Dieser Satz wurde zuerst bewiesen von

[1]) C. L. WEBER, WIED. Ann. 34, pag. 576. 1888.

[2]) Weitere Untersuchungen über Legirungen s. RAINY u. CLAKSON, Proc. Roy. Soc. Edinb. 1885/86, pag. 686; BORUS, Sill. J. of Sc. (3) 36, pag. 427. 1888.

[3]) BOTTOMLEY, Proc. Roy. Soc. 38, pag. 340. 1885.

[4]) KLEMENCIC, Wien. Ber. 97 (IIa), pag. 838. 1888.

[5]) FEUSSNER u. LINDECK, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 9, pag. 233. 1889.

WIEDEMANN und FRANZ[1]), nachdem er schon vorher von FORBES[2]) ohne Beweis ausgesprochen war. Diese Beziehung zeigt sich z. B. in folgender Reihenfolge der Metalle und Legirungen, wie sie von WIEDEMANN und FRANZ und dann von WIEDEMANN[3]) allein aufgestellt ist. Alle Zahlen für die elektrische Leitungsfähigkeit k und für die Wärmeleitungsfähigkeit λ sind auf Silber = 100 reducirt.

	Ag	Cu	Au	Zn	Messing	Sn	Fe	Pb	Pt	Bi
k	100	73·2	53·2	28·1	23·6	15·2	11·9	8·4	8·4	1·8
λ	100	79·3	58·5	27·3	21·5	17·0	13·0	10·7	10·3	1·9.

	8 Cu 1 Zn	6·5 Cu 1 Zn	4·7 Cu 1 Zn	1 Cu 1 Zn	3 Sn 1 Bi	1 Sn 1 Bi	1 Sn 3 Bi	ROSE'sches Metall
k	27·3	29·3	31·1	25·8	10·1	5·6	2·3	4·0
λ	25·5	30·9	29·2	25·4	9·0	4·4	2·0	3·2.

Diese Beziehung wurde dann von CHANDLER ROBERTS[4]) für andere Legirungen, von F. E. NEUMANN[5]) wieder für einige Metalle nach anderen Bestimmungsmethoden bewiesen. Von H. F. WEBER[6]) wurde zwar die Richtigkeit dieser Beziehung bestritten, indess bisher ohne genaue Angaben seiner Versuchszahlen, dagegen haben die neueren Untersuchungen von KIRCHHOFF und HANSEMANN[7]) sowie von L LORENZ[8]) die Uebereinstimmung der relativen Werthe von k und λ wieder festgestellt.

KIRCHHOFF und HANSEMANN fanden das Verhältniss $\frac{\lambda}{k}$ bei 15° für 4 Metalle nahezu gleich, bei Eisen aber abweichend. Ihre Zahlen sind folgende:

Metalle	λ_{15}	k_{15}	$\frac{\lambda_{15}}{k_{15}}$
Blei	7·93	4·569	1·74
Zinn	14·46	8·823	1·64
Zink	25·45	14·83	1·72
Kupfer	41·52	24·04	1·73
Eisen I	14·18	6·803	2·08
„ II	9·64	4·060	2·37
„ III	13·75	6·565	2·09

Die Ausnahmsstellung des Eisens scheint mit seinem magnetischen Verhalten im Zusammenhang zu stehen. Ausführlichere Versuche hat LORENZ unternommen. Er findet, dass sowohl bei 0° wie bei 100° $\frac{\lambda}{k}$ nahezu constant ist und zwar besonders für gut leitende Metalle, dass aber für die schlecht leitenden Metalle dieses Verhältniss mit abnehmendem Leitungsvermögen wächst. Dagegen zeigt sich bei allen Metallen (das Eisen ausgenommen) das Verhältniss $\frac{\lambda_{100}}{k_{100}} : \frac{\lambda_0}{k_0}$ constant und zwar nahezu gleich 1·367, so dass also

$$\frac{\lambda}{k} = T \cdot const$$

[1]) WIEDEMANN u. FRANZ, POGG. Ann. 89, pag. 498. 1853.
[2]) FORBES, Proc. R. Soc. Edinb. 1, pag. 133. 1860.
[3]) WIEDEMANN, POGG. Ann. 95, pag. 337. 1855; 108, pag. 405. 1859.
[4]) CHANDLER ROBERTS, Phil. Mag. (5) 8, pag. 551. 1879.
[5]) F. E. NEUMANN, Ann. chim. et phys. (3) 66, pag. 183. 1862.
[6]) H. F. WEBER, Züricher Vierteljahresschrift 25, pag. 184. 1880.
[7]) KIRCHHOFF u. HANSEMANN, WIED. Ann. 13, pag. 417. 1881.
[8]) L. LORENZ, WIED. Ann. 13, pag. 598. 1881.

ist, wo T die absolute Temperatur ist, eine Beziehung, die LORENZ schon früher theoretisch als wahrscheinlich erkannt hatte[1]). Die Zahlen von LORENZ sind folgende:

Metalle	λ_0	λ_{100}	$k_0 \cdot 10^5$	$k_{100} \cdot 10^5$	$\frac{\lambda_0}{k_0}$	$\frac{\lambda_{100}}{k_{100}} : \frac{\lambda_0}{k_0}$
Kupfer	0·7198	0·7226	45·74	33·82	1574	1·358
Magnesium	0·3760	0·3760	24·47	17·50	1537	1·398
Aluminium	0·3435	0·3619	22·46	17·31	1529	1·367
Messing (roth)	0·2460	0·2827	15·75	13·31	1562	1·360
Cadmium	0·2200	0·2045	14·41	10·18	1527	1·315
Messing (gelb)	0·2041	0·2540	12·62	11·00	1617	1·428
Eisen	0·1665	0·1627	10·37	6·628	1605	1·530
Zinn	0·1528	0·1423	9·346	6·524	1635	1·334
Blei	0·0836	0·0764	5·141	3·602	1627	1·304
Neusilber	0·0700	0·0887	3·766	3·632	1858	1·314
Antimon	0·0442	0·0396	2·199	1·522	2011	1·294
Wismuth	0·0177	0·0164	0·929	0·633	1900	1·372

Die Zahlen λ und k sind in absolutem Maasse angegeben.

Bei der Ausnahmsstellung, die das Eisen sowohl bei KIRCHHOFF und HANSEMANN, wie bei LORENZ zeigt, ist es von besonderem Interesse, dass F. KOHLRAUSCH[2]) gezeigt hat, dass beim Stahl die Härtung gleich grosse Aenderungen im Wärmeleitungsvermögen, wie im elektrischen Leitungsvermögen hervorbringt. Es wurden zwei Stahlstäbe untersucht, von denen der eine geglüht und langsam erkaltet war, während der andere glasgehärtet war. Es ergab sich das Wärmeleitungsvermögen in absolutem Maass für

$$\begin{array}{ll} \text{harten Stahl} & \lambda = 0{\cdot}062 \\ \text{weichen} \;\; ,, & \lambda = 0{\cdot}111 \end{array} \left(\frac{gr \cdot cal}{cm \cdot sec}\right).$$

Die auf Quecksilber bezogenen Leitungsvermögen für Elektricität waren

$$\text{harter Stahl } k = 3{\cdot}3,$$
$$\text{weicher } ,, \quad k = 5{\cdot}5.$$

Das Verhältniss $\frac{\lambda}{k}$ war also:

$$\text{harter Stahl } \frac{\lambda}{k} = 0{\cdot}019,$$

$$\text{weicher } ,, \quad \frac{\lambda}{k} = 0{\cdot}020.$$

Während also bei hartem und weichem Stahl k ungefähr um das doppelte verschieden ist, ist das Verhältniss von λ zu k angenähert dasselbe.

IV. Andere metallisch leitende Substanzen mit theilweise eigenthümlichem Verhalten. Uebergang zu den Elektrolyten.

1) Kohle. Die Kohle leitet in ihren verschiedenen Formen den Strom metallisch. Nur Diamant und reine Holzkohle sind Nichtleiter. Dagegen zeigen alle Kohlen eine Zunahme der Leitungsfähigkeit mit wachsender Temperatur[3]).

---

1) L. LORENZ, POGG. Ann. 147, pag. 429. 1872. Neuere Arbeiten darüber s. POLONI, Beibl. 7, pag. 32; BERGET, J. de phys. (2) 9, pag. 135. 1890.

2) F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 33, pag. 678. 1888.

3) Literatur darüber: MATTHIESSEN, POGG. Ann. 103, pag. 428. 1858; BEETZ, POGG. Ann. 111, pag. 619. 1860; 158, pag. 653. 1876; WIED. Ann. 12, pag. 73. 1881; SCHRADER, Götting. Ber. 1875, pag. 325 (AUERBACH, Götting. Ber. 1879, pag. 259 widerlegt); W. SIEMENS,

Der specifische Widerstand bei 0° liegt nach MURAOKA bei verschiedenen Kohlensorten (Hg = 1 gesetzt) zwischen 12·2 und 55·15 (bei FABER'schen Bleistiften ist er 952). Die Abnahme des Widerstandes beträgt pro Grad zwischen $156 \cdot 10^{-6}$ und $739 \cdot 10^{-6}$ des ursprünglichen Werthes und wird bei steigender Temperatur meistens geringer.

2) Selen. Das Selen zeigt sehr eigenthümliche Verhältnisse seines Leitungsvermögens, je nach der Modification, in der es angewendet wird. Durch Beleuchtung wird nämlich, wie WILLOUGHBY SMITH[1]) zuerst nach einer Beobachtung vom Mai publicirte, die Leitungsfähigkeit des Selens bedeutend erhöht.

Da dies eine dem Selen besondere Eigenschaft ist, die zum Beispiel selbst dem ihm so nahe stehenden Tellur nicht zukommt, so untersuchte SIEMENS die Eigenschaften des Selens in elektrischer Beziehung genauer. SIEMENS[2]) unterscheidet, je nach der Behandlung des Selens, drei Modificationen desselben:

Modification I: Krystallinisches Selen, welches aus amorphem Selen durch Erhitzung auf 100° erzeugt ist.

Modification II: Grosskörniges Selen, welches aus amorphem Selen durch 10stündige Erhitzung auf 200° erzeugt ist.

Modification III: Selen, welches aus geschmolzenem Selen durch langsame Abkühlung entstanden ist.

	Modification I	Modification II	Modification III
Leitungsfähigkeit	$\frac{1}{1\cdot4}$ Billionen	$\frac{1}{4000}$ Millionen	$\frac{1}{80000}$ Millionen

Modification III leitet völlig metallisch, Modification II scheint als eine Lösung von metallischem in krystallinischem Selen aufgefasst werden zu müssen.

Die vielen einzelnen Eigenthümlichkeiten dieser Modificationen und anderer, welche durch rascheres oder langsameres Abkühlen entstehen, sind in den Originalarbeiten nachzusehen[3]).

Die Modification II ist es nun, welche besonders die Eigenschaft zeigt, durch Beleuchtung ihren Widerstand erheblich zu verringern[4]). Doch sind auch die anderen krystallinischen Selenmodificationen leicht empfindlich.

Diffuses und direktes Licht verringern den Widerstand des Selens und zwar momentan[5]). Diffuses Tageslicht verdoppelt schon die Leitungsfähigkeit, direktes Tageslicht kann sie auf mehr als das 10fache steigern. Von den verschiedenen Farben wirkt Roth am stärksten, wie z. B. folgende Tabelle von SIEMENS zeigt, in der die Ablenkungen eines Galvanometers angegeben sind, das den Strom

WIED. Ann. 10, pag. 560. 1880; BORGMANN, Beibl. 3, pag. 288. 1879; MURAOKA, WIED. Ann. 13, pag. 307. 1881.

[1]) WILLOUGHBY SMITH, SILLIMANN's Journ. 5, pag. 301. 1873.

[2]) SIEMENS, POGG. Ann. 159, pag. 117. 1876; s. a. SIRKS u. BIDWELL, Beibl. 5, pag. 316.

[3]) s. a. SABINE, Phil. Mag. (5), pag. 401. 1878; J. MOSER, Phil. Mag. (3) 12, pag. 212. 1881; ADAMS, Phil. Mag. (5) 1, pag. 155.

[4]) s. ULJANIN, WIED. Ann. 34, pag. 247. 1888.

[5]) Literatur darüber: SALE, Phil. Mag. (4) 47, pag. 216. 1874; W. SIEMENS, POGG. Ann. 156, pag. 334. 1875; WIED. Ann. 2, pag. 534. 1877; EARL of ROSSE, Phil. Mag. (4) 47, pag. 161. 1874; ADAMS, Proc. Roy. Soc. 23, pag. 535. 1875; 24, pag. 163. 1875; 25, pag. 113. 1876; Phil. Trans. 167, pag. 313. 1877; OBACH, Beibl. 5, pag. 139; FORSMANN, WIED. Ann. 2, pag. 513. 1877; BELL u. TAINTER, SILL. J. (3) 22, pag. 305. 1880; BELLATI u. ROMANESE, Beibl. 6, pag. 116. 1881; KALISCHER, WIED. Ann. 32, pag. 108. 1887 u. Diskussion.

durch das Selenpräparat maass, woraus die Grösse der Lichtwirkung sich berechnete:

	Dunkel	Violett	Blau	Grün	Gelb	Roth	Ultraroth	Dunkel
Ablenkung .	139	148	158	165	170	188	180	150
Lichtwirkung	0	9	19	26	39	49	41	11
Differenzen .		9	10	7	13	10	— 8	— 30

Zur Erklärung dieser Erscheinungen nimmt SIEMENS an, dass die Selenpräparate aus einer Mischung einer metallisch leitenden und einer krystallinischen Modification bestehen, und dass die Wirkung der Lichtes in einer Verwandlung der krystallinischen Oberfläche in eine metallische, also besser leitende, bestehe. Eine ähnliche Ansicht stellte HESEHUS[1]) auf. Er nimmt an, dass eine Modification des Selens vom Licht dissociirt werde und dann besser leite.

BIDWELL[2]) meint, dass reines Selen gar nicht leite. Die Leitung entstehe erst dadurch, dass in Selen Verbindungen des Selens mit anderen verunreinigenden Metallen vorhanden sei. Im amorphen Zustand seien diese leitenden Selenide von einander im Allgemeinen isolirt. Durch die Krystallisation des Selens aber könnten diese einzelnen Selenide leitende Brücken bilden. Daher könne der Widerstand abnehmen. ULJANIN (l. c.) nimmt an, dass die Selenpräparate aus mehreren Modificationen bestehen, worunter 1) eine lichtempfindliche Modification, die durch das Licht in eine andere übergeführt wurde, 2) elektrolytische Theilchen, welche durch das Licht wieder vereinigt werden. Dadurch soll auch das elektromotorische Verhalten des Selens bei Beleuchtung erklärt werden (s. d.).

3) Tellur zeigt beim ersten Erwärmen erst eine Zunahme der Leitungsfähigkeit bei 70—80°, dann eine Abnahme[3]).

4) Phosphor ist im groben Zustand ein sehr schlechter Leiter. Sein Widerstand ist bei 15° 84000 Megohms. Nach dem Schmelzen ist er bei 25° nur 2·30 Megohms[4]).

5) Schwefel. Oktaëdrischer Schwefel zeigt kein Leitungsvermögen bis etwa 80°. Bei erhöhter Temperatur nimmt der Widerstand rasch ab, beim Schmelzen auf den vierzigsten Theil. Prismatischer zeigt sehr grossen aber mit der Zeit abnehmenden Widerstand[5]).

6) Schwefelmetalle leiten zum Theil metallisch, zum Theil elektrolytisch. In letzterem Falle erhöht sich ihre Leitungsfähigkeit mit steigender Temperatur[6]). Zu diesen gehören Schwefelsilber, Ag_2S und halb Schwefelkupfer, Cu_2S[7]). Der specifische Widerstand s derselben bei verschiedenen Temperaturen ist folgender:

---

[1]) HESEHUS, CARL's Repert. 20, pag. 564. 1884.

[2]) BIDWELL, Phil. Mag. (5) 20, pag. 178. 1885.

[3]) MATTHIESSEN, POGG. Ann. 115, pag. 385. 1862; F. EXNER, Wien. Ber. (2) 73, pag. 285. 1876.

[4]) FOUSSEREAU, Compt. rend. 97, pag. 991. 1883; s. MATTHIESSEN, l. c.

[5]) FOUSSEREAU, l. c.

[6]) FARADAY, Exp. Res. § 432 ff.; KARSTEN, POGG. Ann. 71, pag. 239. 1847; RIESS, Reibungselectr. 1, pag. 34.

[7]) HITTORFF, POGG. Ann. 84, pag. 1. 1851; W. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 17, pag. 149. 1882.

Cu_2S		Ag_2S	
Temperatur	$s \cdot 10^{-3}$	Temperatur	$s \cdot 10^{-3}$
0	7430	84·1	2270
10	4476	93	1610
51	790	113·2	600
67	447	129·2	506
85	264	148	284
103	148	158·2	170
107	62	165·2	108
113	54	170	58
136	34	180·5	3·71
152	25	195	3·25
184	14·5		
192	13		

Andere, wie Selensilber und Halbselenkupfer, leiten dagegen metallisch, ihr Widerstand wächst mit zunehmender Temperatur[1]).

Bei einigen Schwefelmetallen, sowie bei Psilomelan hat F. BRAUN[2]) unipolare Leitung constatirt. Seine Beobachtungen lassen sich so zusammenfassen: Der Widerstand dieser Körper ist abweichend vom OHM'schen Gesetz, abhängig von der Richtung, Dauer und Intensität des constanten Stromes. Die Verschiedenheit des Widerstandes mit der Richtung und die mit der Intensität des Stromes scheinen im Zusammenhang zu stehen. Bei einer bestimmten Intensität geht ein Strom leichter in einer Richtung (I) durch den Körper, als in der entgegengesetzten (II). Bei einer höheren (oder geringeren) Intensität sind beide Richtungen gleichwerthig. Bei noch höherer (oder geringerer) Intensität leitet der Körper in Richtung II besser als in I. Ein constanter Strom verbessert beim Durchgang selbst die Leitungsfähigkeit.

Der Oeffnungsstrom eines Indicationsapparates geht ohne Ausnahme leichter durch diese Substanzen als der Schliessungsstrom In vielen Fällen ist aber die Richtung der besseren Leitung für den Oeffnungsstrom die entgegengesetzte wie für den constanten Strom.

Die Abhängigkeit des Widerstandes solcher Körper von der Stromintensität, also von der angewendeten elektromotorischen Kraft, wird durch folgende quantitativen Versuche von BRAUN (WIED. Ann. 19) illustrirt.

Die elektromotorische Kraft von 0·08 Bunsen, die den Strom durch Psilomelan sendete, wurde so compensirt, dass der Strom einen Ausschlag (nach abnehmenden Zahlen) von — 9 Skalentheilen am Galvanometer gab. Durch plötzliche Anwendung von 1 Bunsen hätte dieser Ausschlag auf $\frac{-9}{0\cdot08} = -123$ Skalentheilen sich steigern müssen. Statt dessen ging der Spiegel nach der entgegengesetzten Seite über das Galvanometer hinaus. Ebenso war in folgenden Versuchen:

[1]) s. a. BUFF, LIEB. Ann. 102, pag. 283. 1857; DU MONCEL, Compt. rend. 81, pag. 514. 1874; S. P. THOMPSON, Lum. él. 22, pag. 621. 1886; BELLATI u. LUSSANA, Atti. R. Ist. Vineto (6) 6. 1888.

[2]) BRAUN, POGG. Ann. 153, pag. 556. 1874; WIED. Ann. 1, pag. 163. 1877; 4, pag. 476. 1878; H. MEYER, Beibl. 5, pag. 199; DUFET, Compt. rend. 81, pag. 62. 1875; BRAUN, WIED. Ann. 19, pag. 340. 1883; H. MEYER, WIED. Ann. 19, pag. 70. 1883.

Ausschlag bei 0·08 Bunsen	Ausschlag bei 1 Bunsen		
	berechnet	beobachtet	Differenz
— 45 Sek.	— 630 Sek.	+ 366 Sek.	+ 996 Sek.
— 74 „	—1036 „	+ 163 „	+1199 „
— 54 „	— 756 „	+ 325 „	+1080 „
— 89 „	—1246 „	— 89 „	+1160 „

Der zu jeder Stromstärke gehörige Widerstand stellt sich schon in weniger als $\frac{1}{500}$ Sekunden her, konnte also nicht durch sekundäre Wärmewirkungen verursacht sein.

V. Elektrische Leitungsfähigkeit von metallischen Krystallen.

Ueber die Leitungsfähigkeit von metallisch leitenden Krystallen liegen noch wenig Angaben vor, MATTEUCCI[1]) hatte den Widerstand von Wismuth senkrecht zur Basis (0001) w_c und parallel der Basis w_a gemessen und gefunden

$$\frac{w_a}{w_c} = 1{\cdot}6.$$

BÄCKSTRÖM[2]) hat Stäbe aus Eisenglanz untersucht, die nach verschiedenen Richtungen geschnitten waren und gefunden, dass parallel der Hauptaxe und den beiden Nebenaxen die Widerstände sich wie

$$68{\cdot}59 : 35{\cdot}40 : 35{\cdot}44$$

verhielten.

Bei verschiedenen Temperaturen ergab sich das Verhältniss der Widerstände w_c in der Hauptaxe und w_a parallel dazu zu[3])

t	$= 0°$	$17°$	$100°$	$236{\cdot}7°$
$\frac{w_c}{w_a}$	$= 1{\cdot}98$	$1{\cdot}96$	$1{\cdot}81$	$1{\cdot}55.$

Die Widerstände nehmen mit wachsender Temperatur ab. Weitere Untersuchungen über elektrolytisch leitende Krystalle s. in dem Abschnitt »Leitungsvermögen elektrolytisch leitender Körper«. GRAETZ

Elektrisches Leitungsvermögen von elektrolytisch leitenden Körpern.

A. Leitungsfähigkeit der Lösungen.

I. Allgemeines.

1) Vorbemerkung.

Die Lösungen von Salzen und Säuren in Wasser und anderen Flüssigkeiten leiten den elektrischen Strom verhältnissmässig gut, während Wasser und andere Lösungsmittel selbst sehr schlechte Leiter sind. Reines Wasser leitet den Strom sehr schlecht und um so schlechter, je reiner er ist. Durch sorgfältige Destillation in Platingefässen über übermangansaurem Kali, Aetzkali, saurem schwefel-

[1]) MATTEUCCI, Compt. rend. 40, pag. 541. 1855; 42, pag. 1133. 1856.
[2]) BÄCKSTRÖM, Oefvers. k. Vet. Akad. Handlinger 1887, pag. 343.
[3]) BÄCKSTRÖM, ebenda 1888, No. 8, pag. 533.

saurem Kali, gelang es KOHLRAUSCH[1]), reines Wasser herzustellen, dessen Leitungsfähigkeit

$$\varkappa = 72 \cdot 10^{-12}.$$

Noch viel geringere Leitungsfähigkeit ergab Wasser, welcher im Vacuum destillirt war. Für dieses fand KOHLRAUSCH[2])

$$\varkappa = 25 \cdot 10^{-12}.$$

Nicht leitende einfache Flüssigkeiten nach HITTORF[3]).

Wasser, schweflige Säure, Kohlensäure, Essigsäure, geschmolzene Borsäure, Chromsäure, wasserfreie Schwefelsäure, Chromoxychlorid, Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel, Chlorzinn, Alkohole, Aether, fette und ätherische Oele.

Mischt man dagegen z. B. Wasser mit Essigsäure, oder Alkohol mit Terpentinöl oder Chlorwasserstoff mit Wasser, so tritt eine weit grössere, oft sehr bedeutende Leitungsfähigkeit ein. Aus derartigen Beobachtungen hat F. KOHLRAUSCH[4]) den Schluss gezogen, der in sehr vielen Fällen als sehr berechtigt sich ergeben hat, dass bei gewöhnlicher Temperatur die Elektrolyte erst durch die Mischung gut leitend werden. Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, dass durch die Mischung oder Lösung Dissociation der Moleküle in ihre Ionen eintritt, durch welche erst die Leitungsfähigkeit verursacht wird. Dieselbe Wirkung, wie die Lösung und Mischung, hat, insbesondere bei Salzen, die Temperaturerhöhung, so dass auch einfache, nicht gemischte Körper, bei höheren Temperaturen gute elektrolytische Leiter werden.

2) Literatur. Die ausführlichsten Versuche über die Leitungsfähigkeit von Lösungen sind von F. KOHLRAUSCH zum Theil in Verbindung mit GROTRIAN und von seinen Schülern ausgeführt worden und zwar nach der Methode der Wechselströme. Frühere Beobachtungen rühren her von[5]):

POUILLET, Compt. rend. 4, pag. 785. 1837.
LENZ, POGG. Ann. 44, pag 349. 1831.
HANKEL, POGG. Ann. 69, pag. 255. 1841.
E. BECQUEREL, Ann. de chim. et phys. (3) 17, pag. 267. 1846.
HORSFORD, POGG. Ann. 70, pag. 238. 1847.
G. WIEDEMANN, POGG. Ann. 99, pag. 225. 1851.
W. SCHMIDT, POGG. Ann. 107, pag. 553. 1859.
BECKER, Ann. d. Chem. u. Pharm. 73, pag. 1. 1850; 75, pag. 94. 1851.
LENZ u. SAWELJEW, ERMAN's Archiv 15, pag. 58. 1856.
BEETZ, POGG. Ann. 117, pag. 1. 1862.
PAALZOW, POGG. Ann. 136, pag. 489. 1869.
GUTHRIE u. BOYS, Phil. Mag. (5) 10, pag. 328. 1880.

Von den Arbeiten von F. KOLRAUSCH und seinen Mitarbeitern, Schülern und Nachfolgern sowie von gleichzeitigen Autoren sei hier zunächst eine ziemlich vollständige Zusammenstellung gegeben.

1) KOHLRAUSCH u. NIPPOLDT, POGG. Ann. 138, pag. 280. 1869. Enthält die Methode der Wechselströme, Prüfung des OHM'schen Gesetzes für Elektrolyte und die Leitungsfähigkeit der verdünnten Schwefelsäure in 10 Concentrationsgraden.

2) GROTRIAN, POGG. Ann. 151, pag. 378. 1874. Leitungsfähigkeit der Schwefelsäure und Salzsäure (erstere in 9, letztere in 7 Verdünnungen) und besonders ihre Abhängigkeit von der Temperatur.

---

[1]) F. KOHLRAUSCH, POGG. Ann., Ergzbd. 8, pag. 1. 1876.
[2]) F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 24, pag. 51. 1885.
[3]) HITTORF, POGG. Ann. 106, pag. 566.
[4]) F. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. 159, pag. 272. 1871.
[5]) s. die Zusammenstellung in WIEDEMANN, Elektr. I, pag. 573 flg.

3) F. KOHLRAUSCH u. GROTRIAN, POGG. Ann. 154, pag. 1. 1875. Leitungsvermögen der Chloride von Na, K, NH_4, Ca, Mg, Ba, Sr in 35 Lösungen, sowie der Salpetersäure in 7 Lösungen. Hier wurde zum ersten Mal die Leitungsfähigkeit verdünnter Lösungen in einen Zusammenhang mit der Molekülzahl gebracht.

4) F. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. 159, pag. 233. 1876. Leitungsfähigkeit von Säuren (nämlich ClH, BrH, JH, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Essigsäure) in wässrigen Lösungen.

Maxima und Minima im Leitungsvermögen.

5) F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 6, pag. 145. 1879. Die ausführlichste und theilweise abschliessende Arbeit. Leitungsvermögen von Hydroxyden und Salzen der leichten Metalle und von $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $AgNO_3$.

6) LONG, WIED. Ann. 11, pag. 37. 1880. ($MnCl_2$, $ZnCl_2$, CuN_2O_6, SrN_2O_6, PbN_2O_6.

7) R. LENZ, Mém. de l'Acad. de St. Petersbourg (5) 26, No. 3, pag. 1. 1878; POGG. Ann. 160, pag. 425. 1877. Sehr verdünnte Lösungen.

8) TOLLINGER, WIED. Ann. 1, pag. 510. 1877. Andere Methode zum Vergleich mit KOHLRAUSCH's Resultaten.

9) BERGGREN, WIED. Ann. 1, pag. 499. 1877. Einige auch von KOHLRAUSCH untersuchte Salze.

10) SVENSON, Beibl. 2; pag. 46. 1878. Alaune.

11) C. FREUND, WIED. Ann. 7, pag. 44. 1879. Uebereinstimmung mit F. KOHLRAUSCH.

12) W. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 17, pag. 69. 1882. Rauchende Schwefelsäure.

13) GUIGLELMO, Beibl. 6, pag. 803. 1882. Lösungen von KOH in Alkohol.

14) GROTRIAN, WIED. Ann. 18, pag. 177. 1882. Cd- und Hg-Salze.

15) LENZ, Mém. de St. Petersbourg (7) 30, pag. 1882. Verdünnte Lösungen in Alkohol, Wasser und Aether.

16) BOUTY, Ann. chim. phys. (6) 3, pag. 433. Sehr verdünnte Lösungen.

17) PFEIFFER, WIED. Ann. 23, pag. 625. 1884. Kohlensaures Wasser.

18) ARRHENIUS, Bihang Svenska Vet.-Ak. Handlinger 8, No. 13. 1884.

19) OSTWALD, Journ. f. prakt. Chem. 30, pag. 226; 31, pag. 119. 1884. Messungen an organischen und unorganischen Säuren.

20) F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 26, pag. 161. 1885. Uebergang zu sehr grossen Verdünnungen.

21) PFEIFFER, WIED. Ann. 25, pag. 232; 26, pag. 31 u. 226. 1884. Mischungen von Wasser und Alkohol, absoluter Alkohol, Mischungen von Alkohol und Aether.

22) FINK, WIED. Ann. 26, pag. 481. 1885. Einfluss des Druckes auf das Leitungsvermögen der Lösungen von NaCl, HCl, $ZnSO_4$. Der höhere Druck steigert meistens das Leitungsvermögen.

23) HEIM, WIED. Ann. 27, pag. 643. 1886. Uebersättigte Lösungen von $ZnSO_4$, Na_2SO_4, $MgSO_4$, $NaCO_3$, $CaCl_2$. Die Uebersättigung bringt keinen Sprung im Leitungsvermögen hervor.

24) KLEIN, WIED. Ann. 27, pag. 151. 1886. Doppelsalze.

25) ARRHENIUS, WIED. Ann. 30, pag. 51. 1887. Mischungen von Säurelösungen.

26) BOCK, WIED. Ann. 30, pag. 631. 1887. Lösungen von $3KOH+KHS$, $KOH+3KH$ KHS, Na_2S, H_3BO_3.

27) HARTWICH, WIED. Ann. 33, pag. 58. 1888. Lösungen von Fettsäuren.

28) LÜDEKING, WIED. Ann. 37, pag. 172. 1889.

29) BOUTY, Compt. rend. 104, pag. 1699. 1789. 1839. 1887. Mischungen.

30) OSTWALD, OSTW. Zeitschr. I, pag. 74. 1887. Prüfung des KOHLRAUSCH'schen Gesetzes.

31) WALDEN, OSTWALD's Zeitschr. I, pag. 529; II, pag. 49. 1888. Bestimmung der Molekulargrösse aus der elektrischen Leitungsfähigkeit.

32) OSTWALD, OSTWALD's Zeitschr. II, pag. 561. 1888. Apparate zur Bestimmung der Leitungsfähigkeit.

33) OSTWALD, OSTW. Zeitschr. II, pag. 270. 1888. Ableitung der Formel für die Verdünnung.

34) VAN'T HOFF u. REICHER, OSTWALD's Zeitschr. II, pag. 777. 1888; III, pag. 198. 1889. Prüfung der OSTWALD'schen Formel.

35) OSTWALD, OSTWALD's Zeitschr. II, pag. 840. 1888. Beziehung zwischen Zusammensetzung der Ionen und Wanderungsgeschwindigkeit.

36) OSTWALD, OSTWALD's Zeitschr. II, pag. 901. 1888. Bestimmung der Basicität von Säuren aus der elektrischen Leitungsfähigkeit.

37) LOEB u. NERNST, OSTWALD's Zeitschr. II, pag. 948. 1888. Silbersalze.

38) OSTWALD, OSTWALD's Zeitschr. III, pag. 170. 1889. Ausführliche Untersuchung und Berechnung des Leitungsvermögens von über 200 Säuren.

39) KABLUKOFF, OSTWALD's Zeitschr. IV, pag. 429. 1889. ClH in verschiedenen Lösungsmitteln.

3) Historisches.

Während die ersten Beobachter eine mehr oder minder sorgfältige Untersuchung der Leitungsfähigkeit von Lösungen mehr zu dem Zweck der Constantenbestimmung vornahmen, trat bald das Bestreben hervor, den Einfluss der chemischen Constitution auf das Leitungsvermögen zu ermitteln.

Nachdem F. KOHLRAUSCH allein und mit NIPPOLDT und GROTRIAN (Literaturzusammenstellung No. 1, 2, 4) zunächst Schwefelsäure, dann auch einige andere Säuren in ihren wässerigen Lösungen untersucht hatten, wandte er sich zur Untersuchung der wässerigen Salzlösungen und erhielt bei dieser sehr ausführlichen Untersuchung (2, 5) dadurch Resultate von allgemeinerer Bedeutung, dass er die Abhängigkeit der Leitung nicht vom Procentgehalt, sondern vom Molekulargehalt der betreffenden Lösungen ins Auge fasste. Eine Ergänzung dieser Beobachtungen lieferten dann LONG (6), GROTRIAN (14), FREUND (11). Auf Grund dieser Beobachtungen sprach F. KOHLRAUSCH zuerst das Gesetz aus, dass in verdünnten Lösungen jedem elektrochemischen Element — z. B. dem H, K, Ag, NH_4, Cl, J, NO_3, $C_2H_3O_2$ — ein ganz bestimmter Widerstand zukommt, gleichgültig aus welchem Elektrolyt der Bestandtheil abgeschieden wird. Dieses Gesetz nennt man das Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen.

Dieses Gesetz galt von vornherein nur für verdünnte Lösungen und konnte nur aus Beobachtungen an solchen bestätigt werden.

Es musste von vornherein als um so genauer richtig angesehen werden, je verdünnter die Lösung war. Während daher in den ersten Arbeiten von KOHLRAUSCH man nur bis zu Verdünnungen von etwa 2 gegangen war (d. h. 1 Grammäquivalent des Salzes auf 2 Liter Wasser), wurden darauf die Beobachtungen von BOUTY (16), LENZ (17), ARRHENIUS (18), OSTWALD (19), F. KOHLRAUSCH (20) auf sehr verdünnte Lösungen ausgedehnt. Nun ergab sich, dass in äussert verdünnten Lösungen alle Elektrolyte ein Leitungsvermögen gleicher Ordnung besitzen, auch diejenigen, die bei stärkerer Concentration sich als sehr schlechte Leiter erweisen. Dieser Thatsache gab ARRHENIUS dadurch eine anschauliche Erklärung, dass er in consequenter Anwendung und Fortführung der CLAUSIUS-schen Theorie die Elektrolyte in den Lösungen als fast vollständig dissociirt erklärte, eine Vorstellung, welche gleichzeitig auch durch andere Erscheinungen aus dem Gebiet der Wärme sich als zweckmässig oder sogar nothwendig erwies.

Daher bot nun die Untersuchung der elektrolytischen Leitungsfähigkeit ein erneutes Interesse, insofern sie direkt über die Natur der Lösungen, nämlich über den Grad der Dissociation Aufschluss zu geben versprach. Und da aus chemisch-physikalischen Betrachtungen es wahrscheinlich wurde, dass die »chemische Affinität« von Säuren und Basen ebenfalls von dem Grade der Dissociation derselben abhänge, so ergab die elektrische Leitungsfähigkeit ein Mittel an die Hand, um Affinitätsgrössen zu vergleichen. In dieser Richtung wurden die Untersuchungen namentlich von OSTWALD, ARRHENIUS und deren

Schülern geführt, wodurch sich zugleich ein ausserordentlich reichhaltiges Beobachtungsmaterial über Leitung von Lösungen ergab. Als ein Nebenprodukt dieser chemisch-physikalischen Untersuchungen ergab sich noch die Anwendbarkeit der Bestimmung der elektrischen Leitungsfähigkeit zur Bestimmung der Molekulärgrössen von Säuren und Basen, eine Untersuchung, welche wesentlich von OSTWALD und WALDEN ausgeführt wurde.

Es sollen im Folgenden die hauptsächlichsten Zahlenwerthe für das Leitungsvermögen von Lösungen und die daraus abzuleitenden Resultate allgemeinerer Art angegeben werden.

II. Lösungen bis zu mässiger Verdünnung.

(1 Grammmolekül auf 2 Liter).

1) Tabellen.

Aus der grossen Zahl von Beobachtungen, welche er selbst angestellt hat, und mit Benutzung der Zahlen früherer Beobachter hat F. KOHLRAUSCH das Leitungsvermögen bei 18°, k_{18}, für abgerundete Molekülzahlen m berechnet und zusammengestellt. Unter der Molekülzahl ist die Zahl der elektrochemischen Moleküle in der Volumeneinheit zu verstehen. Das elektrochemische Molekül ist bei einwerthigen Verbindungen gleich dem chemischen Molikül, bei mehrwerthigen gleich dem chemischen Molekül dividirt durch die Zahl der Affinitäten, z. B. K — Cl, NH_4 — NO_3, $\frac{1}{2}(Ba = Cl_2)$, $\frac{1}{2}$ $(H_2 = SO_4)$, $\frac{1}{3}(H_3 \equiv PO_4)$ u. s. f. Das Gewicht eines elektrochemischen Moleküls ist also gleich dem Aequivalentgewicht der betreffenden Substanz. Zur Berechnung der Molekülzahl aus dem Salzgehalt (Procentgehalt) hat man die Zahl der Grammäquivalente in einem Liter Lösung zu bestimmen; die Zahl der Gramme Salz in 1 Liter Lösung durch das Aequivalentgewicht dividirt, giebt die Molekülzahl m.

Zwei Lösungen verschiedener Salze von gleicher Molekülzahl heissen elektrochemisch gleichwerthig oder äquivalent. In den folgenden Tabellen sind nun für eine Anzahl von Salzen die k_{18} für verschiedene m angegeben, nach F. KOHLRAUSCH, LONG, GROTRIAN.

$10^8 k_{18}$ für Chloride.

(m = Zahl der Grammmoleküle in 1 Liter Wasser).

m	KCl	NH_4Cl	NaCl	LiCl	$\frac{1}{2}BaCl_2$	$\frac{1}{2}SrCl_2$	$\frac{1}{2}CaCl_2$	$\frac{1}{2}MgCl_2$	$\frac{1}{2}MnCl_2$[1]	$\frac{1}{2}ZnCl_2$[1]	$\frac{1}{2}CdCl_2$[2]
0·5	471	466	380	328	362	353	348	330	330	324	143
1	911	904	698	590	658	640	633	593	557	532	206
1·5	1328	1318	974		909	882			724	658	244
2	1728	1720	1209	990	1128	1082	1083	974	854	743	266
2·5	2112	2102	1412		1311	1250					276
3	2480	2474	1584	1264	1462	1387	1389	1193	1018	831	279
3·5	2822	2836	1728			1499			·		277
4		3181	1846	1432			1583	1296	1067	866	270
4·5		3491	1935								
5		3760	1991	1517			1666	1311	1020	870	247
5·5			2018								
6				1529			1644	1264		861	220
7				1473			1541	1157		837	192
8				1353			1370	1001		802	163
9				1208			1172	817			134
10				1057				616			
11				911							
12				763							

[1]) LONG, WIED. Ann. 11, pag. 43. 1880. — [2]) GROTRIAN, WIED. Ann. 18, pag. 194. 1883.

$10^8 k_{18}$ für Bromide.

m	KBr	$\frac{1}{2}CdBr_2$[1]	m	KBr	$\frac{1}{2}CdBr_2$[1]	m	KBr	$\frac{1}{2}CdBr_2$[1]
0·5	497	117	2	1832	229	3·5	2977	254
1	960	168	2·5	2243	246	4	3294	252
1·5	1404	203	3	2623	253	4·5		248

$10^8 k_{18}$ für Jodide.

m	KJ	NH_4J	NaJ	LiJ	$\frac{1}{2}CdJ_2$[1]	$\frac{1}{4}(K_2CdJ_4)$
0·5	497	499	388	350	84·9	415
1	976	973	729	648	142	758
1·5				909	188	1070
2	1894	1862	1296	1142	225	1341
2·5				1352	253	
3	2695	2647	1726		273	
3·5					286	
4	3364	3347	2026			
5	3826	3926				
6	4070					

$10^8 k_{18}$ für Cyanide.

m	KCN
0·5	408
1	938

$18^8 k_{18}$ für Fluoride.

m	KFl	m	KFl	m	KFl
0·5	367	3	1609	7	2416
1	676	4	1936	8	2422
1·5		5	2182	9	2385
2	1196	6	2338	10	2303
2·5					

$18^8 k_{18}$ für Nitrate.

m	KNO_3	NH_4NO_3	$NaNO_3$	$\frac{1}{2}Ba(NO_3)_2$	$\frac{1}{2}Mg(NO_3)_2$	$AgNO_3$	$\frac{1}{2}Cu(NO_3)_2$[1]	$\frac{1}{2}Sr(NO_3)_2$[1]	$\frac{1}{2}Pb(NO_3)_2$[2]	$\frac{1}{2}Cd(NO_3)_2$[3]
0·5	418	442	342	314	309	363	313	293	250	297
1	754	831	615	541	546	632	540	485	392	504
1·5	1043						709	621	499	651
2	1298	1507	1019	818	890	1036	846	716	576	765
2·5	1525								634	836
3	1717	2082	1290	946	1096	1343	999	812		877
4		2561	1463	983		1577	1036	816		886
5		2929		946		1756	1003	775		839
6		3190		845		1889				755
7		3351		716		1981				
8		3419		588						
9				461						
10				355						

[1]) GROTRIAN, WIED. Ann. 18, pag. 194. 1883.
[2]) LONG, WIED. Ann. 11, pag. 43. 1880.
[3]) GROTRIAN, WIED. Ann. 18, pag. 194. 1883.

$10^8 k_{18}$ für Chlorate.

m	$KClO_3$
0·5	401

$10^8 k_{18}$ für Sulfate.

m	$\frac{1}{2}K_2SO_4$	$KHSO_4$	$\frac{1}{2}(NH_4)_2SO_4$	$\frac{1}{2}Na_2SO_4$	$\frac{1}{2}Li_2SO_4$	$\frac{1}{2}MgSO_4$	$\frac{1}{2}ZnSO_4$	$\frac{1}{2}CuSO_4$	$\frac{1}{2}CdSO_4$ [1]
0·5	364	982	351	280	226	160	145	142	135
1	673	1736	643	482	389	272	244	240	221
1·5		2380		633					284
2		2903	1130	752	574	403	373	375	331
2·5		3263		848					368
3			1535			453	438	(451)	394
4			1856			452	449		411
5			2087			410	412		395
6			2233			(343)	360		
7							301		

$10^8 k_{18}$ für Carbonate.

m	$\frac{1}{2}K_2CO_3$	$KHCO_3$	$\frac{1}{2}Na_2CO_3$
0·5	363	337	247
1	669	613	423
1·5			553
2	1166		647
2·5			715
3	1552		763
3·5			794
4	1839		
5	2016		
6	2102		
7	2114		
8	2052		
9	1905		
10	1695		
11	1412		

$10^8 k_{18}$ für Acetate.

m	$K(C_2H_3O_2)$	$Na(C_2H_3O_2)$
0·5	312	233
1	554	389
2	904	561
3	1119	609
4	1200	574
5	1187	495
6	1106	
7	963	
8	790	
9	600	
10	403	

$10^8 k_{18}$ für Oxalate.

m	$\frac{1}{2}K_2C_2O_4$
0·5	373
1	688
1·5	955

$10^8 k_{18}$ für Hydrate.

m	KOH	$NaOH$	$LiOH$	m	KOH	$NaOH$
0·5	928	817	694	7	5057	2820
1	1721	1488	1253	8	4887	2512
1·5			1719	9	4599	2196
2	3008	2447	2108	10	4229	1896
2·5			2421	11	3816	1644
3	3941	3020	2660	12		1424
3·5			2835	13		1247
4	4573	3264		14		1115
5	4950	3259		15		1016
6	5090	3086		16		946

[1]) GROTRIAN, WIED. Ann. 18, pag. 194. 1883.

2) Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen.

Aus diesen Tabellen ergiebt sich, dass die Leitungsfähigkeiten k sich wesentlich mit der Molekülzahl ändern.

Wenn man jedoch für alle Substanzen nur die möglichst verdünnten Lösungen nimmt ($m = 0·5$ und $m = 1·0$), so wird man erwarten dürfen, einfache Beziehungen zu erhalten, da dabei die Ionen nahezu in reinem Wasser sich bewegen.

Aus den beobachteten k_{18} berechnet daher F. KOHLRAUSCH für die verdünntesten Lösungen das »molekulare Leitungsvermögen μ«, d. h. das Leitungsvermögen k dividirt durch die Molekülzahl m. Diese molekularen Leitungsvermögen für verdünnte Lösungen stehen nun in einfachen Beziehungen. Wenn man nämlich die betreffenden Salze so schreibt, dass alle negativen Ionen und alle positiven Ionen je in einer Reihe stehen, und für jedes Salz das ihm zugehörige μ einführt, so erhält man folgende Tabelle für $\mu \cdot 10^8$.

	Cl	Br	J	NO_3	$C_2H_3O_2$	$\frac{1}{2}SO_4$	$\frac{1}{2}CO_3$	OH	F	CN	ClO_3	$\frac{1}{2}C_2O_4$
K	975	1036	1030	922	597	788	783	1977	777	1014	886	764
NH_4	954	1029	1016	934	—	765	—	—	—	—	—	—
Na	815	813	845	958	546	634	555	1782	—	—	—	—
Li	701	—	758	—	—	513	—	1500	—	—	—	—
Ag	—	—	—	845	—	—	—	—	—	—	—	—
H	3232	3107	3280	3344	—	2064	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$Ba	794	882	881	692	—	—	—	1661	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$Sr	774	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$Ca	750	729	734	713	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$Mg	719	—	—	685	—	369	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$Zn	681	692	705	—	—	336	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$Cu	—	—	—	720	—	326	—	—	—	—	—	—

Die in dieser Tabelle sich oberflächlich zeigenden Gesetzmässigkeiten konnte KOHLRAUSCH dadurch zu einem Gesetz zusammenfassen, dass er die HITTORF-schen Beobachtungen über die Ueberführung der Ionen bei der Elektrolyse zu Hilfe zog. HITTORF[1]) hat für eine Anzahl von Elektrolyten in verschiedener Verdünnung die Ueberführungszahl n bestimmt und gezeigt, dass diese die Bedeutung habe, dass sie das Verhältniss der Geschwindigkeit v des Anions zu der Summe der Geschwindigkeiten des Anions v und Kations u ausdrücke, dass also

$$n = \frac{v}{u + v},$$

also

$$1 - n = \frac{u}{u + v}$$

und

$$\frac{1 - n}{n} = \frac{u}{v}$$

ist.

Wenn man nun, wie es alle Beobachtungen ergeben, zugiebt, dass die Stromleitung der Elektrolyte nur durch die Wanderung der elektrolytischen Bestandtheile der Lösung geschieht und dass der Widerstand einer Lösung sich daher aus den Bewegungshindernissen zusammensetzt, welche die beiden Ionen

[1]) HITTORF, POGG. Ann. 89, pag. 176; 98, pag. 1; 103, pag. 1; 106, pag. 337. Wieder abgedruckt in OSTWALD's Klassiker der exakten Wissenschaften.

sowohl an den Wassertheilchen, als an einander und an unzersetzten Molekülen der Elektrolyten finden, so muss man schliessen, dass für sehr verdünnte Lösungen die Verhältnisse insofern einfacher werden, als bei ihnen nur die Reibung der Ionen an dem Wasser in der Hauptsache in Betracht kommt. Daher muss z. B. ein Chloratom immer dieselbe Reibung erfahren, ob es nun in einer sehr verdünnten KCl- oder HCl-Lösung sich fortbewegt, d. h. jedem elektrochemischen Molekül (jedem Ion) muss in verdünnter, wässriger Lösung ein ganz bestimmter Widerstand zukommen, gleichgiltig aus welchem Elektrolyten der Bestandtheil abgeschieden ist. Aus diesen Widerständen, welche für jedes Element ein- für allemal bestimmbar sein müssen, wird sich das Leitungsvermögen jeder verdünnten Lösung berechnen lassen.

Aus dieser Annahme entwickelt nun KOHLRAUSCH folgende Beziehungen.

Es sei ein Elektrolyt in verdünnter Lösung, mit der Molekülzahl m, in einem cylindrischen Gefäss von der Länge 1 und dem Querschnitt 1. Nach der Längsrichtung wirke die elektromotorische Kraft 1. Durch diese Kraft mögen die Ionen fortgeschoben werden und zwar das Kation mit der Geschwindigkeit U, das Anion mit der Geschwindigkeit V in entgegengesetzter Richtung. Jedes Ion möge die Elektricitätsmenge $\pm \varepsilon$ enthalten. Nach dem FARADAY'schen Gesetz der Elektrolyse ist ε eine absolute Grösse, für Ionen aller Art dieselbe. Die Stromstärke ist dann einerseits gleich $\varepsilon(U+V)\,m$, andererseits aber gleich der Leitungsfähigkeit k, da nach dem OHM'schen Gesetz $i = \frac{kEq}{l}$ ist und für $E = l = q = 1$ sich $i = k$ ergiebt.

Wird nun $\varepsilon U = u$, $\varepsilon V = v$ gesetzt, so ist

$$\frac{k}{m} = \mu = u + v.$$

Das molekulare Leitungsvermögen einer verdünnten Lösung ist also gleich der Summe der Geschwindigkeiten der Ionen.

Das molekulare Leitungsvermögen ist also eine additive Grösse, es stellt sich als Summe zweier Grössen dar, von denen die eine sich nur auf das Kation, die andere nur auf das Anion bezieht.

Man kann u resp. v als das molekulare Leitungsvermögen des Kations resp. Anions in verdünnter Lösung bezeichnen.

Aus den beiden Gleichungen

$$u + v = \mu,$$
$$\frac{v}{u+v} = n$$

kann man nun u und v selbst berechnen, wenn μ und n bekannt sind und ein Prüfstein für das oben ausgesprochene Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen ist es, wenn sich aus den μ und n der verschiedensten Elektrolyten für dieselben Ionen dieselben Werthe von u und v ergeben.

Diese Probe zeigt sich nun in der That vorzüglich erfüllt

1) bei den Elektrolyten aus 2 einwerthigen Bestandtheilen,

2) bei zweiwerthigen Metallen mit einbasischen Säuren,

3) bei den Aetzalkalien.



Es ergeben sich folgende Werthe von u und v berechnet aus den Lösungen mit $m = 0{\cdot}5$ und $m = 1{\cdot}0$.

	K	NH_4	Na	Li	Ag	H	½Ba	½Sr	½Ca	½Mg	½Zn	½Cu
$u \cdot 10^7 =$	48	47	31	21	40	278	29	28	26	23	20	29

	Cl	Br	J	CN	F	NO_3	ClO_3	$C_2H_3O_2$	OH
$v \cdot 10^7 =$	49	53	53	50	30	46	40	23	141

Aus diesen Werthen von u und v lassen sich die μ und n für alle zu den angeführten 3 Gruppen gehörenden Körper berechnen.

Dagegen gaben die

4) Salze aus einwerthigen Metallen mit zweibasischen Säuren (nämlich mit Schwefelsäure und Kohlensäure),

5) Salze aus zweiwerthigen Metallen mit zweibasischen Säuren (nämlich SO_4-Verbindungen von Mg, Zn, Cu),

andere Resultate. Auch bei ihnen setzen sich die molekularen Leitungsvermögen aus zwei Summanden zusammen, von denen der eine nur von der Säure, der andere nur von der Basis abhängt, aber die Werthe für die Geschwindigkeiten der Basen sind andere, als in den 3 obigen Fällen, und ebenso die der Säure anders im 4. als im 5. Fall.

Es ergiebt sich nämlich für die

Klasse IV:

	$\frac{1}{2}(K)_2$	$\frac{1}{2}(NH_4)_2$	$\frac{1}{2}(Na)_2$	$\frac{1}{2}(Li)_2$	$\frac{1}{2}(Ag)_2$	$\frac{1}{2}(H)_2$
$u \cdot 10^7 =$	40	37	22	11	32	116

und

	$\frac{1}{2}(SO_4)$	$\frac{1}{2}(CO_3)$
$v \cdot 10^7 =$	40	36

dagegen aus

Klasse V:

	½Mg	½Zn	½Cu
$u \cdot 10^7 =$	14	12	12

und

	$\frac{1}{2}SO_2$
$v \cdot 10^7 =$	22

3) Leitungsvermögen bei höherer Concentration.

Aus den obigen Tabellen, welche k in Abhängigkeit vom Molekulargehalt m enthalten, zieht F. KOHLRAUSCH für wachsende m folgende Schlüsse:

1) Bei allen Elektrolyten wächst das Leitungsvermögen verzögert mit dem Molekulargehalt der Lösungen. Die Anhäufung der Theilchen beeinträchtigt also die Wirkung des einzelnen Moleküls.

2) Je besser ein Salz leitet, desto geringer scheint auch die wechselseitige Beeinträchtigung der gelösten Theilchen zu sein.

3) Eine Reihe von Elektrolyten zeigen die Erscheinung, dass bei einem bestimmten Concentrationsgrad unterhalb der Sättigung ein Maximum des Leitungsvermögens eintritt. Dieses maximale Leitungsvermögen ist in der folgenden Tabelle angegeben und durch ein M gekennzeichnet. Ausserdem sind in dieser Tabelle von denjenigen Substanzen, die ein Maximum nicht erreichen, die Leitungsfähigkeiten der gesättigten Lösungen zusammengestellt, so dass die Tabelle die bestleitenden Lösungen enthält.

Tabelle der bestleitenden Lösungen.

I. Säuren	Procent-gehalt p	Molekül-zahl m	$10^8 k_{18}$		Salze	Procent-gehalt p	Molekül-zahl m	$k_{18} 10^8$	
HNO_3	29·7	5·6	7330	*M*	$K_2C_2O_4$	22·8	3·2	1700	
HCl	18·3	5·5	7174	*M*	$CaCl_2$	24·0	5·3	1669	*M*
HBr	36	5·8	7170	*M*	$NaNO_3$	40	6·2	1600	*M*
H_2SO_4	30·4	7·6	6914	*M*	KNO_3	22·5	2·6	1550	
HF	—	—	6100	*M*?	$LiCl$	21·2	5·6	1533	
$C_4H_6O_6$	22·4	3·3	94	*M*	LiJ	62	8·5	1500	*M*?
$C_2H_4O_2$	16·6	2·8	15·2	*M*	$BaCl_2$	26·1	3·2	1490	
II. Aetzalkalien					$MgCl_2$	19·4	4·8	1312	*M*
					$KC_2H_3O_2$	35·6	4·3	1203	*M*
KOH	28·1	6·4	5095	*M*	MgN_2O_6	28	4·7	1200	*M*
$NaOH$	15·2	4·5	3276	*M*	CuN_2O_6	—	—	1100	*M*
NH_3OH	5·3	3·0	10·4	*M*	$KHCO_3$	20·8	2·4	1100	
$LiOH$	11	5	3000	*M*	CaN_2O_6	26·7	4·0	983	*M*
$Ba(OH)_2$	3·1	0·37	540		$CuCl_2$	—	—	900	
III. Salze					Na_2SO_4	16·8	2·7	880	
					Na_2CO_3	17·5	3·9	812	
NH_4J	>50	—	>4000		K_2SO_4	10·0	1·25	806	
KJ	58·5	6·0	4100		$H_2C_2O_4$	7	1·6	734	
NH_4Cl	27	5·4	3980		Li_2SO_4	16	3·3	640	*M*
KBr	38·5	4·4	3480		$NaC_2H_3O_2$	21·8	3·0	610	*M*
$KHSO_4$	31	2·8	3440		$MgSO_4$	17·3	3·4	456	*M*
NH_4NO_3	5·5	8·7	3430	*M*	$ZnSO_4$	23·7	3·8	452	*M*
KCl	25·8	4·1	3210		$CuSO_4$	18·1	2·7	440	
NaJ	64	8·5	2700		$KClO_3$	6·3	0·53	432	
KF	33·7	7·6	2427	*M*	BaN_2O_6	8·4	0·69	330	
$(NH_4)_2SO_4$	43	8	2350	*M*?	$K_2Al_2SO_4$	6·4	0·26	300	
K_2CO_3	34·3	6·7	2117	*M*	Li_2CO_3	0·77	0·21	194	
$AgNO_3$	68	8·7	2100						
$NaCl$	26·4	5·4	2016						
$SrCl_2$	34·4	6·0	1770						

4) Manche Elektrolyte zeigen bei gleicher Molekülzahl nahezu gleiches Leitungsvermögen — durch weit auseinanderliegende Concentrationen hindurch.

Zunächst die einbasischen Säuren HCl, HBr, HJ, HNO_3,
Dann die Haloïdsalze von K und NH_4.
Auch die schwefelsauren Salze von K und NH_4.
Ferner die Chloride von Ba, Sr, Ca.
Endlich die Sulfate von Mg, Zn, Cu.

5) In allen untersuchten Verbindungen ordnen sich die Alkalimetalle in der Reihenfolge K, NH_4, Na, Li.

6) Die negativen Bestandtheile ordnen sich meistens in der Reihe

J, Br, Cu, Cl, F, NO_3, $C_2H_3O_2$.

7) Ammoniak, sowie Essigsäure und Weinsäure zeigten ein ausserordentlich geringes Leitungsvermögen. Sie sind Leiter niederer Ordnung. (Ueber diesen Satz s. w. u.)

8) Die Cadmiumsalze zeigen besondere Eigenthümlichkeiten[1]), wie auch Hittorf[2]) bei den Ueberführungszahlen bemerkt hatte.

[1]) Grotrian, Wied. Ann. 18, pag. 177.
[2]) Hittorf, Pogg. Ann. 106, pag. 337.



4) Einfluss der Temperatur auf das Leitungsvermögen.

Die Leitungsfähigkeit aller Elektrolyte wächst erheblich mit steigender Temperatur. Die Grösse dieser Abhängigkeit des k von der Temperatur t ist von F. KOHLRAUSCH u. A. dadurch bestimmt worden, dass sie die Leitungsfähigkeit bei 18° und bei 26° maassen, k_{18} und k_{26}, und die Zunahme $\Delta k = k_{26} - k_{18}$ durch k_{18} und durch das Temperaturintervall dividirten. Diese Zahl, bezeichnet mit $\frac{\Delta k}{k_{18}}$, stellt also den Temperaturcoëfficienten bei ca. 22° dar. Für diesen ergeben sich folgende Resultate:

a) Die Temperaturcoëfficienten liegen alle zwischen 0·0087 und 0·072. Bei den neutralen Salzen sogar nur zwischen 0·0141 und 0·0412.

b) Bei sehr verdünnten Lösungen sind die Temperaturcoëfficienten fast gleich. Sie liegen nämlich (extrapolirt für unendliche Verdünnung) bei allen Salzen zwischen 0·0211 und 0·0255.

Bei den Aetzalkalien ist der Temperaturcoefficient 0·0190.

Bei den Säuren ist er viel kleiner (bis zu 0·0014 herab).

c) Mit steigendem Salzgehalt nehmen Anfangs die Temperaturcoëfficienten aller Salze mit einbasischen Säuren ab.

5) Beziehungen zwischen elektrolytischem Widerstand und Reibungswiderstand.

Da der elektrische Widerstand direkt als ein Reibungswiderstand angesehen werden kann, welchen die wandernden Ionen an dem Lösungsmittel und an einander erfahren, so hat man versucht, die Beziehungen zwischen elektrolytischem und Reibungswiderstand von Lösungen experimentell zu ermitteln[1]. Diese Beziehungen sprechen sich, wie GROTRIAN[2] fand, hauptsächlich in den Temperaturcoëfficienten aus.

Die Temperaturcoëfficienten der Fluidität und des galvanischen Leitungsvermögens haben bei verschiedenen Concentrationen von Lösungen denselben Verlauf und auch fast denselben Werth.

Aber F. KOHLRAUSCH zeigte noch mehr, nämlich, dass die elekrolytische Reibung mit der capillaren von gleicher Grössenordnung ist, wenn man zu molekularen Dimensionen übergeht. Nach der Definition von HAGENBACH[3] für die Zähigkeit findet KOHLRAUSCH, dass wenn 1 *mgr* Wasser in Schichten von molekularer Dicke durch Wasser gleiten soll, mit der Geschwindigkeit $1 \frac{mm}{sec}$, dass dazu eine Triebkraft von etwa 1300 *kgr* nöthig ist.

Ebenso findet KOHLRAUSCH, dass die Kraft, welche auf 1 *mgr* eine Ions wirken muss, damit dasselbe mit der Geschwindigkeit $1 \frac{mm}{sec}$ wandert, die Grösse hat

$$\frac{0{\cdot}974}{10^7} \frac{1}{UA} kgr,$$

worin A das chemische Aequivalentgewicht, und

$$U = \frac{1{\cdot}08}{10^7} u \quad \text{resp.} \quad V = \frac{1{\cdot}08}{10^7} v,$$

[1]) G. WIEDEMANN, POGG. Ann. 99, pag. 230. 1856.

[2]) GROTRIAN, POGG. Ann. 157, pag. 130. 1876; 169, pag. 238. 1878; WIED. Ann. 8, pag. 530. 1879; 9, pag. 680. 1880.

[3]) HAGENBACH, POGG. Ann. 109, pag. 385. 1860; s. WINKELMANN, Handbuch I, pag. 557.

ist, wo u und v die oben ermittelten Wanderungsgeschwindigkeiten sind. So ergiebt sich z. B. für Jodatome diese Kraft gleich 1300 *kgr*, während sie für andere Ionen wächst, bis zu 60000 und mehr *kgr*. Die Grössenordnung ist daher die gleiche.

III. Aeusserst verdünnte Lösungen.

1) Neutrale Lösungen.

Die nächste Frage war, wie sich die Leitungsfähigkeit der Lösungen bei noch viel grösseren Verdünnungen gestalte, bei Verdünnungen, welche sich dem reinen Wasser schon beträchtlich näherten. Dieser Frage traten zuerst näher LENZ[1]), der Lösungen bis zum Molekulargehalt von etwa $m = 0{\cdot}01$ untersuchte, BOUTY[2]), der etwa bis $m = 0{\cdot}001$ ging, ARRHENIUS[3]), OSTWALD[4]), VICENTINI[5]) und KOHLRAUSCH[6]) selbst, welcher Letztere bis zum Molekulargehalt $m = 0{\cdot}00001$ herabging. Indem auf die früher erwähnten Arbeiten nur verwiesen werden mag, da sie entweder mit den Resultaten von KOHLRAUSCH übereinstimmen, oder soweit das nicht der Fall war, von diesem in experimenteller und theoretischer Hinsicht kritisch beleuchtet wurden, mögen zunächst die Resultate von F. KOHLRAUSCH angeführt werden. In Bezug auf die Berechnung der Beobachtungen ist zu erwähnen, dass von dem gefundenen Leitungsvermögen einer Lösung das des Wassers abgezogen wird, um das Leitungsvermögen des gelösten Körpers zu erhalten, ein Verfahren, welches von ARRHENIUS (l. c.) eingeführt und von KOHLRAUSCH experimentell als berechtigt anerkannt wurde.

Die Leitungsfähigkeiten der neutralen Lösungen wachsen bei sehr grossen Verdünnungen dem Salzgehalt fast genau proportional. Das Verhältniss der Leitungsfähigkeit k zum Molekulargehalt m, also die Grösse $\mu = \frac{k}{m}$, das specifische, molekulare Leitungsvermögen nähert sich also bei jedem neutralen Salze bei grösster Verdünnung einem Grenzwerthe. Diese Grenzwerthe sind alle von derselben Ordnung, aber nicht einander gleich, nämlich

Grenzwerthe von μ für

Substanz	$\mu\,10^7$	Substanz	$\mu\,10^7$	Substanz	$\mu\,10^7$	Substanz	$\mu\,10^7$
$\frac{1}{2}K_2SO_4$ . .	128	$\frac{1}{2}BaCl_2$ . .	115	$\frac{1}{2}MgSO_4$ . .	108	$NaNO_3$ . .	98
KJ	122	$KClO_3$ . .	115	$\frac{1}{2}ZnSO_4$ . .	108	$\frac{1}{2}Li_2SO_4$ . .	97
KCl	122	$\frac{1}{2}Ba(NO_3)_2$.	112	$\frac{1}{2}Na_2SO_4$.	106	LiCl . . .	96
NH_4Cl . . .	121	$\frac{1}{2}CuSO_4$ . .	110	$\frac{1}{2}ZnCl_2$ . .	104	$KC_2H_3O_2$.	94
KNO_3 . . .	121	$AgNO_3$ . .	109	NaCl . . .	103		

2) Saure und alkalische Lösungen.

Ganz anders verhalten sich nach den direkten Beobachtungen die nicht neutral, sondern sauer und alkalisch reagirenden Lösungen. Von diesen sind von KOHLRAUSGH untersucht

HCl, HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4, $C_2H_4O_2$, KOH, NaOH, K_2CO_3, Na_2CO_3, NH_3.

Es mögen zum Vergleich die Zahlenwerthe für 2 neutrale (KCl und $AgNO_3$), 2 saure (HCl und H_3PO_4) und 2 basische (KOH und NH_3) Lösungen angegeben werden.

---

[1]) LENZ, thém. de l'Academie de St. Petersbourg 17, No. 3. 1878.

[2]) BOUTY, Compt. rend. 98, pag. 140, 362. 1884; Ann. de chim. et de phys. (6) 3. 1884.

[3]) ARRHENIUS, Bihang Swenska Vet. Akademie Handl. 8, No. 13. 1884.

[4]) OSTWALD, Journ. pr. Chem. 30, pag. 226. 1884 u. f.

[5]) VICENTINI, Atti Venet. (2) 2. 1884.

[6]) F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 26, pag. 161. 1885.

Tabelle von $\mu \cdot 10^8 = \left(\frac{k}{m} \cdot 10^8\right)$.

m	KCl	$AgNO_3$	HCl	$\frac{1}{3}H_3PO_4$	KOH	NH_3
1	919	635	2780	200	1718	4·4
0·5	958	728	3017	250	1841	12
0·1	1047	886	3244	430	1986	31
0·05	1083	936	3330	540	2045	43
0·03	1107	966	3369	620	2078	50
0·01	1147	1017	3416	790	2124	92
0·006	1162	1033	3438	858	**2141**	116
0·002	1185	1057	**3455**	945	2140	190
0·001	1193	1068	**3455**	968	2110	260
0·0006	1199	1069	3440	**977**	2074	330
0·0002	1209	1077	3340	920	1892	500
0·0001	1209	1078	3171	837	1689	610
0·00006	1212	1077	2968	746	1474	690
0·00002	1217	1073	2057	497	843	**700**
0·00001	1216	1080	1254	402	747	560

Man sieht, dass während μ bei neutralen Salzen mit wachsender Verdünnung fortwährend und stetig bis zu einem Grenzwerth wächst, dass bei sauren und alkalischen Lösungen im Gegentheil zuerst mit wachsender Verdünnung ein Wachsen von μ bis zu einem Maximum, dann aber eine rapide Abnahme stattfindet. Diese höchst auffällige Erscheinung, die zuerst von Arrhenius und Ostwald beobachtet wurde, ist jedoch, wie mit grosser Wahrscheinlichkeit sich ergiebt, sekundärer Natur. Sie folgt aus dem Umstand, dass das Wasser nicht vollständig einflusslos ist, sondern dass es Spuren von kohlensaurem Ammoniak enthält, welches auf alkalische Lösungen als Säure, auf Säure als Basis reagiren kann.

Nimmt man dies an, so würde sich die molekulare Leitungsfähigkeit der Säuren und Aetzkalien in reinem Wasser von dem beobachteten Maximum aus weiter vergrössern. Das Maximum liegt bei allen Substanzen unterhalb der Molekülzahl $m = 0{\cdot}006$, d. h. über der Verdünnung $v = \frac{1000}{6} = 166\frac{2}{3}$, bei den untersuchten Säuren sogar unterhalb $m = 0{\cdot}002$, also über $v = 500$. Man kann durch graphische Extrapolation von diesem Maximum aus dann den Grenzwerth finden, dem sich μ bei unendlicher Verdünnung nähert und findet so

Grenzwerthe von $\mu \cdot 10^7$ für

	$\mu 10^7$		$\mu 10^7$
$\frac{1}{2}H_2SO_4$ . .	370	KOH . . .	220
HCl	350	NaOH . . .	200
HNO_3 . . .	350	$\frac{1}{2}K_2CO_3$ . .	140
$\frac{1}{3}H_3PO_4$ . .	110	$\frac{1}{2}Na_2CO_3$ . .	120

Es sei schon hier aus den Beobachtungen von Kohlrausch erwähnt, was sich nachher als eine allgemeine Eigenschaft der schlechten Leiter herausgestellt hat, dass Essigsäure und Ammoniak, die bei höheren Concentrationen ausserordentlich geringe Werthe der molekularen Leitungsfähigkeit haben, so dass sie dabei als Leiter niederer Ordnung angesprochen werden müssen, bei grösserer Verdünnung ein ausserordentlich rapides Anwachsen von μ zeigen, so dass sie

bei dieser grossen Verdünnung ebenso gut und besser leiten, wie andere gut leitende Elektrolyte.

Die Schwefelsäure zeigt ein Maximum $\mu\,10^7 = 370$, welches sehr nahe bei dem der einbasischen Säuren liegt, während sie sich bei höheren Concentrationen ganz anders verhält als diese.

3) Das Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen für diese Verdünnungen.

Das Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen, das für alle Verbindungen von einwerthigen Säuren schon bei grösseren Concentrationen sich als recht angenähert gültig erweist, zeigt sich bei diesen geringen Concentrationen noch viel deutlicher ausgesprochen.

Für die Molekülzahl $m = 0{\cdot}1$ berechnet Kohlrausch für alle Verbindungen mit einwerthigen Säuren und für die Aetzalkalien folgende Werthe der Ionengeschwindigkeit:

	K	NH_4	Na	Li	Ag	H	$\frac{1}{2}$Ba	$\frac{1}{2}$Mg	$\frac{1}{2}$Zn
$u \cdot 10^7 =$	52	50	32	24	42	272	30	26	24

	Cl	J	NO_3	ClO_3	$C_2H_3O_2$	OH
$v \cdot 10^7 =$	54	55	48	42	26	143

Diese Zahlen sind etwas grösser, als die aus höheren Concentrationen abgeleiteten.

Die Salze von zweibasischen Säuren zeigten bei höherer Concentration unter sich zwar auch, dass das Leitungsvermögen eine additive Eigenschaft ist, indess galt für sie nicht dasselbe System von Beweglichkeiten. So war damals $\mu\,10^7$ für $K = 48$ für $\frac{1}{2}(K_2) = 40$, und ähnliche Differenzen zeigten sich durchgehend. Diese Differenzen werden bei der Concentration 0·01 schon viel geringer und Kohlrausch macht darauf aufmerksam, dass für $m = 0{\cdot}0001$ auch die Sulfate und Carbonate sich durch dasselbe System von u und v darstellen lassen würden, wie die Salze der einbasischen Säuren und die Aetzalkalien. Da jedoch die Ueberführungszahlen für diese Verdünnungen nicht bekannt sind, so sind die Zahlen für u und v problematisch.

Im Allgemeinen also zeigt sich, dass alle Anomalien, welche bei höheren Concentrationen bestehen, bei grosser Verdünnung verschwinden. Diese Anomalien bewirken, dass man bei grösserer Concentration folgende Klassen bilden muss:

I. Einwerthige, starke Säuren und ihre Salze (mit ein- und zweiwerthigen Basen. Dabei auch Hydrate).
II. Einwerthige, schwache Säuren mit ihren Salzen.
III. Zweiwerthige Säuren mit einwerthigen Basen.
IV. Zweiwerthige Säuren mit zweiwerthigen Basen.

Alle diese Unterschiede verwischen sich in hoher Verdünnung.

4) Starke und schwache einbasische Säuren. Beweis des Gesetzes der unabhängigen Wanderung der Ionen für sie.

Dass die einbasischen starken und schwachen Säuren sich mit wachsender Verdünnung einander vollkommen nähern, so dass ihre molekularen Leitungsfähigkeiten angenähert gleich werden, hat namentlich Ostwald durch sehr ausgedehnte[1]) Messungen gezeigt. Er wandte dabei ein Wasser zur Lösung an, das

[1]) Ostwald, Ostw. Zeitschrift I, pag. 75. 1887. (Frühere Arbeiten im Journal f. praktische Chemie 1884—1886).

so von Säuren und Basen gereinigt war, dass die Umkehrung (der Maximalwerth), erst bei einem Molekulargehalt von $m = \frac{1}{2000}$ bis $m = \frac{1}{4000}$ eintrat. Zunächst untersuchte er eine Anzahl starker Säuren und ihre K-, Na- und Li-Salze und zeigte, dass erstens bei allen starken Säuren die Maximalwerthe von m nur wenig verschieden sind und dass zweitens für sie das Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen erfüllt ist. Diese Messungen sind in folgenden Tabellen enthalten.

Sie beginnen mit Lösungen, welche $\frac{1}{32}$ Aequivalent in einem Liter Lösung enthalten. Die Lösungen werden durch Halbirung immer mehr verdünnt, bis in 1 Liter Lösung $\frac{1}{1024}$ Gramm-Aequivalent enthalten sind. In den folgenden Tabellen bedeutet v die Zahl der Liter Lösung, in welchen 1 Gramm-Aequivalent der betreffenden Substanz enthalten sind. Δ bedeutet die Zunahme von $\mu \cdot 10^7$ bei einer Verdünnung von $v = 32$ bis $v = 1024$.

I. Molekulare Leitungsfähigkeit $\mu \cdot 10^7$ von starken anorganischen Säuren[1]).

v	Chlor-wasserstoff	Brom-wasserstoff	Jod-wasserstoff	Salpeter-säure	Chlorsäure	Ueber-chlorsäure
32	367·3	366·9	366·4	363·2	355·4	361·2
64	374·8	373·9	373·5	370·7	363·8	369·5
128	382·8	382·8	381·2	377·9	371·0	378·0
256	389·6	389·9	388·3	383·0	377·0	384·8
512	396·3	397·6	395·7	388·1	381·5	391·0
1024	401·3	403·0	400·7	390·8	384·8	395·5
Δ	34·0	36·1	34·3	27·6	29·4	34·3

II. Molekulare Leitungsfähigkeit μ von starken organischen Säuren[1]).

v	Methyl-schwefel-säure	Aethyl-schwefel-säure	Propyl-schwefel-säure	Isobutyl-schwefel-säure	Benzol-sulfo-säure	Nitroben-zolsulfo-säure	Pikrin-säure	Naphta-linsulfo-säure	Pseudo-cumolsul-fosäure
32	345·0	340·9	333·8	328·4	326·0	326·0	317·6	318·9	319·5
64	351·4	347·6	340·7	336·6	336·9	333·6	331·5	327·4	328·0
128	357·8	353·4	347 5	343·1	344·8	341·5	341·8	334·5	335·8
256	362·8	359·3	352·1	347·9	353·3	346·7	350·5	341·5	342·5
512	365·2	363·9	356·7	352·0	357·2	352·0	356·4	347·5	348·3
1024	368·1	367·4	359·9	354·8	358·6	355·6	360·5	351·7	352·6
Δ	23·1	26·5	26·1	26·4	32·6	29·6	42·9	32·8	33·1

Man sieht, dass bei diesen Verdünnungen alle diese Säuren sich gleich verhalten. Sie sind alle ihrem Maximalwerth für μ ziemlich gleich nahe, da die Δ bei allen angenähert dieselben Werthe haben.

In den folgenden Tabellen ist für die Natron-, Lithion- und Kalisalze obiger Säuren das molekulare Leitungsvermögen bei wachsender Verdünnung zusammengestellt. Bei jedem Salz ist unter d die Differenz seines μ bei $v = 1024$ gegen das μ der freien Säure angegeben.

[1]) Ostwald, Ostw. Zeitschrift I, pag. 75. 1887. Ostwald bezeichnet die Grösse $\mu \cdot 10^7$ als molekulare Leitungsfähigkeit, Kohlrausch die Grösse μ.

III. Chlorwasserstoffsalze.

v	Na	Li	K
32	104·0	95·0	124·2
64	107·0	97·5	127·6
128	110·1	101·0	131·1
256	112·1	103·8	124·8
512	116·3	106·8	138·6
1024	119·5	110·1	142·3
d	281·8	291·2	259·0

IV. Bromwasserstoffsalze.

v	Na	Li	K
32	105·3		125·6
64	108·3		129·4
128	111·6		133·6
256	114·7		137·1
512	117·8		140·3
1024	120·9		143·3
d	280·1		259·6

V. Jodwasserstoffsalze.

v	Na	Li	K
32	103·1	95·0	125·4
64	106·5	97·8	129·3
128	110·1	101·0	132·9
256	113·4	104·0	136·1
512	117·0	107·2	139·1
1024	120·1	110·3	143·1
d	280·6	290·4	257·6

VI. Salpetersaure Salze.

v	Na	Li	K
32	99·0	89·6	107·2
64	102·4	92·6	121·6
128	105·6	96·1	125·7
256	108·5	99·0	129·2
512	111·2	102·0	132·6
1024	113·7	105·1	135·9
d	277·1	285·7	254·9

VII. Chlorsaure Salze.

v	Na	Li	K
32	92·7	83·7	112·5
64	95·8	86·4	116·6
128	98·6	89·1	120·0
256	101·5	91·9	123·3
512	104·1	94·2	126·8
1024	106·6	97·0	130·2
d	278·2	287·8	254·6

VIII. Ueberchlors. Salze.

v	Na	Li	K
32	102·6	92·9	120·7
64	105·2	95·9	124·8
128	108·2	98·9	129·2
256	110·8	101·6	132·8
512	113·3	104·4	136·4
1024	116·1	107·4	139·8
d	279·4	288·1	255·7

IX. Benzolsulfosaure Salze.

v	Na	Li	K
32	69·1	59·0	
64	71·7	61·3	
128	74·2	64·1	
256	76·5	66·6	
812	78·7	69·1	
1024	80·6	71·4	
d	278·0	287·2	

X. Nitrobenzolsulfosaure Salze.

v	Na	Li	K
32	68·0	57·4	86·8
64	70·7	59·7	89·7
128	73·1	62·2	92·3
256	74·3	64·3	94·8
812	76·8	66·3	97·3
1024	78·8	68·5	99·2
d	276·8	287·1	256·4

XI. Naphtalinsulfosaure Salze.

v	Na	Li	K
32	65·0	55·5	85·7
64	67·6	59·1	88·6
128	70·6	60·9	91·6
256	73·3	63·5	94·4
512	76·1	66·1	96·9
1024	78·4	68·2	99·4
d	273·3	283·5	252·3

XII. Pseudocumolsulfos. Salze.

v	Na	Li	K
32	62·5		82·8
64	64·1		85·8
128	67·8		88·2
256	70·2		90·6
512	72·9		93·4
1024	75·2		95·7
d	277·4		256·9

XIII. Natronsalze der

v	Methyl-schwefelsäure	Aethyl-schwefelsäure	Propyl-schwefelsäure	Isobutyl-schwefelsäure	Pikrinsäure
32	79·6	77·2	71·0	67·2	66·6
64	82·2	79·8	73·5	70·0	66·6
128	84·8	82·1	76·0	72·6	71·5
256	86·9	83·4	78·4	74·9	73·5
512	89·2	85·3	80·6	77·2	75·4
1024	91·4	87·5	83·1	79·1	77·6
d	276·7	279·9	276·8	275·7	282·9

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass bei allen Salzen mit derselben Basis eine constante Differenz des μ gegen die freie Säure vorhanden ist, und dass ebenso die Salze der verschiedenen Säuren mit den drei Basen constante Unterschiede zeigen. Die Differenzen der μ für die Säuren und ihre Natronsalze bewegen sich bei $v = 1024$ zwischen

$$d = 273{\cdot}3 \quad \text{und} \quad d = 281{\cdot}8.$$

Die Differenzen der μ für die Natron- und Lithionsalze zwischen

$$\delta = 8{\cdot}6 \quad \text{und} \quad 10{\cdot}3.$$

Die Differenzen zwischen den μ für die Natron- und Kalisalze zwischen

$$\delta = 20{\cdot}4 \quad \text{und} \quad \delta = 23{\cdot}7.$$

Dies ist aber die nothwendige Folgerung aus dem Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen. Aus diesen Zahlen berechnet nun Ostwald folgende Wanderungsgeschwindigkeiten (bei 23·5°) für eine Verdünnung $v = 32$.

Geschwindigkeit der Ionen.

$Cl = 62{\cdot}1$	$C_3H_7OSO_3 = 28{\cdot}9$
$Br = 63{\cdot}5$	$C_4H_9OSO_3 = 25{\cdot}1$
$J = 63{\cdot}3$	$C_6H_5SO_3 = 27{\cdot}0$
$NO_3 = 55{\cdot}1$	$C_6H_4(NO_2)SO_3 = 24{\cdot}7$
$ClO_3 = 50{\cdot}4$	$C_6H_2(NO_2)_3O = 24{\cdot}5$
$ClO_4 = 58{\cdot}6$	$C_{10}H_7SO_3 = 23{\cdot}7$
$CH_3OSO_3 = 37{\cdot}5$	$C_9H_{11}SO_3 = 20{\cdot}7.$
$C_2H_5OSO_3 = 35{\cdot}1$	

Dieselben Differenzen wie bei den starken Säuren zeigen sich nun bei denselben Verdünnungen auch zwischen den Natron-, Kali- und Lithionsalzen der schwachen Säuren, wie folgende Tabellen zeigen (bei denen die Δ ebenfalls beigefügt sind — aus später zu erörternden Gründen). Die Zahlen beziehen sich auf die Temperatur 23·5°.

XIV. Natronsalze schwacher Säuren.

Name $v =$	32	64	128	256	512	1024	Δ $(\mu_{1024} - \mu_{32})$
Ameisensaures Na	85·8	89·0	92·0	94·7	96·9	98·9	14·1
Essigsaures Na	73·6	76·4	79·0	81·2	83·3	84·9	11·3
Propionsaures Na	69·4	71·9	74·5	76·5	78·8	80·4	11·0
Buttersaures Na	66·2	68·9	71·3	73·3	74·9	76·3	10·1
Isobuttersaures Na	66·0	68·9	71·6	74·3	76·6	79·0	13·0
Valeriansaures Na	64·5	67·2	69·7	72·1	74·1	75·8	11·3
Trichloressigsaures Na	70·0	72·6	74·8	76·8	78·7	80·7	10·7
Milchsaures Na	69·4	71·9	74·6	77·1	79·2	81·1	11·7
Methylglycolsaures Na	70·0	72·8	75·5	77·5	79·6	81·6	11·6
Aethylglycolsaures Na	67·2	69·9	72·9	75·0	77·1	78·6	11·4
Aethylmilchsaures Na	64·2	66·9	69·4	71·4	73·5	75·1	10·9
Oxyisobuttersaures Na	67·7	70·4	73·0	75·4	77·5	79·4	11·7
p-Nitrozimmtsaures Na	64·8	67·3	69·8	72·1	74·6	77·0	12·2
m-Nitrozimmtsaures Na	64·1	66·7	69·1	71·6	74·1	76·5	12·4
o-Acetamidobenzoësaures Na	62·4	64·9	67·2	69·4	71·7	74·1	11·7
p-Succintoluidsaures Na	59·8	61·1	63·7	65·9	67·9	69·9	10·1

XV. Kalisalze schwacher Säuren

Name $v =$	32	64	128	256	512	1024	Δ
Ameisensaures K	105·8	108·8	112·3	114·7	117·3	120·1	14·3
Essigsaures K	92·9	95·4	98·2	100·4	103·1	105·1	12·2
Propionsaures K	89·0	92·1	94·9	97·4	100·1	103·0	14·0
Buttersaures K	86·3	89·0	92·5	94·9	97·4	100·3	14·0
Isobuttersaures K	86·7	89·6	92·5	94·9	97·4	100·2	13·5
Valeriansaures K	84·7	87·4	90·6	92·6	95·2	97·4	12·7
Trichloressigsaures K	88·5	91·7	94·3	96·8	99·5	101·9	13·4
Milchsaures K	88·9	91·9	94·8	97·5	99·9	102·6	13·7
Aethylmilchsaures K	84·7	87·5	90·3	92·8	95·6	97·6	12·9

XVI. Lithionsalze schwacher Säuren.

Name $v =$	32	64	128	256	512	1024	Δ
Ameisensaures Li	75·0	77·9	80·8	83·4	85·8	88·1	13·1
Essigsaures Li	62·5	65·0	67·7	70·1	72·2	74·2	11·7
Propionsaures Li	57·9	60·6	63·5	65·5	67·5	69·5	11·6
Buttersaures Li	55·5	58·2	60·8	63·0	64·7	66·5	11·0
Isobuttersaures Li	55·6	58·4	60·7	63·0	64·8	66·5	10·9
Valeriansaures Li	53·6	56·3	58·6	60·8	62·8	64·6	11·0
Trichloressigsaures Li	59·9	62·0	64·2	66·0	68·1	70·2	10·3

Die Differenzen der μ für die Kalisalze gegen die Natronsalze der gleichen Säure sind im Mittel 20, die der Lithionsalze gegen die entsprechenden Natronsalze im Mittel 11. Es ist damit für die schwachen Säuren dasselbe nachgewiesen, was für die starken Säuren bereits bekannt war.

5) Wanderungsgeschwindigkeiten der Anionen von organischen Säuren.

Um nun aus diesen Zahlen zunächst die Maximalwerthe für die schwachen Säuren und aus diesen dann die Wanderungsgeschwindigkeiten für die einzelnen Anionen zu ermitteln, zeigt OSTWALD[1]), dass man den Maximalwerth von $\mu \cdot 10^7$ für eine Säure erhalten kann, indem man zu dem Maximalwerth des Natronsalzes die Zahl 276·0 hinzufügt.

Nimmt man dann für diese Maximalwerthe das KOHLRAUSCH'sche Gesetz als streng gültig an (s. w. u.) und setzt man die Wanderungsgeschwindigkeit des Natriums $= 44·5$ (bei 25°) an, so erhält man folgende Wanderungsgeschwindigkeiten u (bei 25°) für die negativen Ionen organischer Säuren:

Anion der	Formel	μ	Anion der	Formel	μ
1) Ameisensäure	CHO_2	55·9	8) Acrylsäure	$C_3H_3O_2$	39·5
2) Essigsäure	$C_2H_3O_2$	43·1	9) α-Crotonsäure	$C_4H_5O_2$	36·7
3) Propionsäure	$C_3H_5O_2$	39·0	10) β-Crotonsäure	$C_4H_5O_2$	36·9
4) Buttersäure	$C_4H_7O_2$	35·4	11) Angelicasäure	$C_5H_7O_2$	34·1
5) Isobuttersäure	$C_4H_7O_2$	35·6	12) Tiglinsäure	$C_5H_7O_2$	34·3
6) Valeriansäure	$C_5H_9O_2$	33·5	13) Hydrosorbinsäure	$C_6H_9O_2$	33·5
7) Capronsäure	$C_6H_{11}O_2$	32·1	14) Tetrolsäure	$C_4H_3O_2$	40·4

[1]) OSTWALD, OSTW. Zeitschr. 2, pag. 840. 1888.

Anion der	Formel	μ	Anion der	Formel	μ
15) Monochloressigsäure .	$C_2H_2ClO_2$	42·0	30) o-Chlorbenzoësäure .	$C_7H_4ClO_2$	35·5
16) Dichloressigsäure . .	$C_2HCl_2O_2$	40·1	31) m-Brombenzoësäure .	$C_7H_4BrO_2$	35·4
17) Trichloressigsäure .	$C_2Cl_3O_2$	37·5	32) o-Amidobenzoësäure .	$C_7H_6NO_2$	35·7
18) α-Chlorisocrotonsäure	$C_4H_4ClO_2$	36·6	33) m-Amidobenzoësäure	$C_7H_6NO_2$	34·6
19) β-Chlorcrotonsäure .	$C_4H_4ClO_2$	36·6	34) o-Nitrobenzoësäure .	$C_7H_4NO_4$	34·5
20) β-Chlorisocrotonsäure	$C_4H_4ClO_2$	36·4	35) p-Nitrobenzoësäure .	$C_7H_4NO_4$	34·8
21) Glycolsäure . . .	$C_2H_3O_3$	42·3	36) Anissäure	$C_8H_7O_3$	33·3
22) Milchsäure	$C_3H_5O_3$	37·6	37) Zimmtsäure . . .	$C_9H_7O_2$	32·0
23) Trichlormilchsäure .	$C_3H_2Cl_3O_3$	33·1	38) Tropasäure	$C_9H_7O_3$	31·8
24) Brenzschleimsäure .	$C_5H_3O_2$	38·2	39) Phenylpropiolsäure .	$C_9H_5O_2$	32·2
25) Benzoësäure . . .	$C_7H_5O_2$	35·7	40) Mandelsäure . . .	$C_8H_7O_3$	33·0
26) o-Toluylsäure . . .	$C_8H_7O_2$	34·6	41) Phenylglycolsäure .	$C_8H_7O_3$	32·7
27) m-Toluylsäure . . .	$C_8H_7O_2$	34·7	42) Succinursäure . . .	$C_5H_7N_2O_4$	31·3
28) p-Toluylsäure . . .	$C_8H_7O_2$	34·3	43) Phtalursäure . . .	$C_9H_7N_2O_4$	29·3
29) α-Toluylsäure . . .	$C_8H_7O_2$	34·5	44) Phtalanilsäure . . .	$C_{14}H_{10}NO_3$	29·0

Aus diesen Zahlen zieht OSTWALD folgende Schlüsse:

1) Isomere Ionen wandern gleich schnell.

2) Mit zunehmender Anzahl der im Ion enthaltenen Atome nimmt die Wanderungsgeschwindigkeit ab.

3) Die Natur der zusammensetzenden Elemente hat einen Einfluss auf die Wanderungsgeschwindigkeit, der indessen nur bei den einfacher zusammengesetzten Ionen deutlich ist.

4) Sobald die Zahl der Atome im Anion mehr als etwa 12 beträgt, hängt die Wanderungsgeschwindigkeit fast nur noch von dieser Anzahl ab.

6) Theorie von ARRHENIUS.

Alle die Erscheinungen, die bei der elektrolytischen Leitung sich zeigen und die im Vorhergehenden dargestellt worden sind, wurden von ARRHENIUS[1]) der Anschauung und dem Verständniss dadurch näher gebracht, dass er die CLAUSIUS-sche (WILLIAMSON'sche) Theorie der elektrolytischen Leitung consequent durchführte. Nach dieser Theorie werden die Moleküle in einer Lösung nicht erst durch den Strom in ihre Ionen gespalten, sondern die Ionen befinden sich schon vor dem Durchgang des Stromes in jeder Lösung und die elektromotorische Kraft hat nur die Wirkung, die Richtung der Bewegung dieser Ionen zu beeinflussen und so sie zu veranlassen, ihre Elektricität nach bestimmter Richtung zu transportiren. Die freien Ionen darf man sich jedoch nicht so vorstellen, dass immer dieselben Moleküle in der Lösung getheilt sind, vielmehr wird ein fortwährender Austausch von Ionen zwischen den einzelnen Molekülen stattfinden, ein fortwährendes Abspalten und eine Wiedervereinigung von solchen, jedoch so, dass in jedem Augenblick eine gewisse bestimmte Zahl von Molekülen zersetzt, also die doppelte Zahl von Ionen frei ist. Die Zahl dieser zerlegten Moleküle muss mit der Zahl der unzerlegten ein Gleichgewichtssystem bilden, so dass von selbst immer so viel Moleküle sich zerlegen, wie sich wieder bilden. Die Zahl der zersetzten Moleküle wird nun abhängen 1) von der Temperatur, 2) von der Concentration der Lösung, 3) von der Natur der das Molekül bildenden Ionen. Der wichtige Schluss, den nun ARRHENIUS aus diesen Prämissen gezogen hat, ist der,

[1]) ARRHENIUS, Bihang till Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar Bd. 8, No. 13 und 14. 1884.

dass zu der Elektricitätsleitung **nur** die Ionen, also nur die zerlegten Moleküle beitragen. Man muss daher in einer Lösung zweierlei Arten von Molekülen annehmen: 1) inaktive, d. h. unzerlegte, 2) aktive, d. h. in ihre Ionen zerspaltene. Die Aktivität einer Lösung (vorläufig nur im Sinne der Stromleitung genommen), ist also abhängig von dem Verhältniss der wirklich vorhandenen Zahl von Ionen n, zu der Zahl von Ionen, die in der Lösung enthalten wären, wenn alle Moleküle zersetzt wären $n + n_1$. Das Verhältniss $\frac{n}{n + n_1} = \alpha$ bezeichnet ARRHENIUS als den Aktivitätscoëfficienten der Lösung. Je grösser der Aktivitätscoëfficient ist, desto besser ist *caeteris paribus* das Leitungsvermögen pro Molekül. Wenn der Aktivitätscoëfficient α seinen grössten Werth 1 erreicht hat, dann sind alle Moleküle in ihre Ionen gespalten, dann erreicht die Flüssigkeit den Maximalwerth der molekularen Leitungsfähigkeit, den sie ereichen kann. Da nun experimentell gezeigt ist, dass die molekulare Leitungsfähigkeit aller neutralen Salze, und ebenso auch aller Alkalien und Säuren (soweit man sie untersuchen konnte) einen Maximalwerth erreicht, wenn man die Lösungen immer mehr verdünnt, so ergiebt sich daraus:

Ein jeder Elektrolyt spaltet sich vollständig in seine Ionen, wenn die Verdünnung bis ins Unendliche fortgesetzt wird.

Der Aktivitätscoëfficient eines Körpers in einer bestimmten Verdünnung ergiebt sich demnach als das Verhältniss der bei dieser Verdünnung thatsächlich beobachteten, molekularen Leitungsfähigkeit zu dem Grenzwerth derselben bei unendlicher Verdünnung. Der so berechnete Aktivitätscoëfficient ist für Normallösungen, d. h. 1 Grammäquivalent auf 1 Liter Wasser[1])

für alle Nichtleiter . . . . = 0·00,
für starke Basen . . . . = 0·80—0·92,
für schwache Basen . . . . = 0·00—0·04,
für starke Säuren . . . . = 0·60—0·96,
für schwache Säuren . . . . = 0·00—0·25.

Schon aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich, dass der so definirte Aktivitätscoëfficient im engen Zusammenhang mit der chemischen Affinität steht und in der That ist von ARRHENIUS eine vollständige Affinitätstheorie auf dieser Grundlage aufgerichtet worden[2]).

Das Gesetz der unabhängigen Wanderungen der Ionen spricht sich nach dieser Einführung des Aktivitätscoëfficienten so aus, dass

$$\mu = \alpha (u + v)$$

ist, woraus zu ersehen ist, dass man übereinstimmende Werthe u und v nur aus denjenigen Lösungen erhalten kann, für welche α denselben Werth, und wahre Werthe für u und v nur aus denjenigen Lösungen erhalten kann, für welche $\alpha = 1$ ist. Alles dies stimmt mit den oben angeführten Resultaten überein.

7) Verdünnungsgesetz.

Aus dieser von ARRHENIUS eingeführten Vorstellung, dass in einer Lösung unzersetzte und zersetzte Moleküle zu gleicher Zeit vorhanden sind, hat OSTWALD[3]) weiter folgenden Schluss gezogen. Nimmt man eine verdünnte (aber nicht unendlich verdünnte) Lösung, so muss die Menge des unzersetzten Stoffes mit der

[1]) ARRHENIUS, OSTWALD, Zeitschrift I, pag. 634. 1887.

[2]) ARRHENIUS, Bihang Svenska Akad. etc. 8, No. 14.

[3]) OSTWALD, OSTWALD's Zeitschrift II, pag. 276. 1888. PLANCK, WIED. Ann. 34, pag. 139. 1888.

Menge des zersetzten Stoffes in einem Gleichgewichtszustand stehen, welcher bei constanter Temperatur nur von der Verdünnung abhängt.

Es sei nun die gesammte Menge der Elektrolyten in einem Volumen v der Lösung $= 1$, und es sei darin der Bruchtheil u_1 dissociirt, dann berechnet sich u_1 als das Verhältniss der wirklichen molekularen Leitungsfähigkeit bei der Verdünnung v, nämlich μ_v, zu dem Grenzwerth der molekularen Leitungsfähigkeit μ_∞ also ist $u_1 = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$. Der nicht zersetzte Antheil ist nun $u = 1 - \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$. Aus der allgemeinen Formel für das Gleichgewicht dreier Substanzen (der Ionen und der unzersetzten Substanz) ergiebt sich daraus, dass bei constanter Temperatur

$$\frac{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)}{\mu_v^2} v = c$$

sein muss, worin c eine Constante ist. Diese Gleichung stellt dar, wie sich μ_v mit variirendem v ändert. Aus ihr lassen sich zunächst folgende Schlüsse ziehen.

1) Wenn v unbegrenzt wächst, so wird $\mu_v = \mu_\infty$, d. h. die molekulare Leitungsfähigkeit aller Elektrolyte nimmt mit steigender Verdünnung zu und nähert sich asymptotisch einem Grenzwerth.

2) Bei schlechtleitenden Säuren und Basen, wo μ_v sehr klein gegen μ_∞ ist, ist angenähert

$$\mu_v^2 = kv,$$

wo k eine Constante ist, d. h., bei schlechtleitenden Substanzen nimmt die Leitungsfähigkeit bei wachsender Verdünnung proportional der Wurzel aus der Verdünnung zu. Dieser Satz wurde schon von Ostwald und F. Kohlrausch auf Grund ihrer Versuche ausgesprochen.

3) Setzt man $\frac{\mu_v}{\mu_\infty} = m$, drückt also alle Leitungsfähigkeiten als Bruchtheile der maximalen Leitungsfähigkeit aus, so kann man die Formel schreiben

$$\frac{(1 - m) v}{m^2} = c.$$

Sind also für eine Reihe von Elektrolyten diese Constanten c_1, c_2, c_3 u. s. w. und sind die Verdünnungen, bei welchen diese Elektrolyte irgend eine gleiche relative Leitungsfähigkeit, z. B. m_1 erhalten, v_1, v_2, v_3, so ist

$$v_1 : v_2 : v_3 : \ldots = c_1 : c_2 : c_3 : \ldots$$

d. h. vergleicht man Elektrolyte bei Verdünnungen, bei welchen sie gleiche relative Leitungsfähigkeit haben, so stehen die Verdünnungen für verschiedene solche Werthe der relativen Leitungsfähigkeit in constantem Verhältniss.

4) Die obige Formel lässt sich auch schreiben

$$\frac{m^2}{(1 - m) v} = k.$$

Die Zahl k ist für jeden Elektrolyten eine andere, sie ist eine Grösse, welche von dem Aktivitätscoëfficienten und daher der Affinität der Substanz abhängt. Denn es wird für $m = \frac{1}{2}$, $v = \frac{1}{2k}$, also ist $2k$ etwa diejenige Concentration, bei welcher der Elektrolyt gerade zur Hälfte verdünnt ist[1]).

Die Ostwald'sche Formel stellt nun thatsächlich den Gang von μ_v bei variirendem v dar[2]), selbstverständlich aber nur bei solchen Verdünnungen, dass man noch annehmen kann, dass die Reibungswiderstände der Ionen in den Lösungen ebenso gross sind, wie in reinem Wasser.

1) Ostwald, Ostw. Zeitschr. III, pag. 171. 1889.

2) Ostwald, Ostw. Zeitschr. II, pag. 270. 1888. Van't Hoff u. Reicher ebenda, pag. 777.

8) Berechnung der chemischen Affinitätscoëfficienten aus der Leitungsfähigkeit.

Die Grösse k in der obigen Formel ist nun ein Maass für die chemische Affinität der betreffenden Substanz. Ist nämlich A die Grösse dieser chemischen Affinität, d. h. die Arbeit in Kalorien, welche die Bildung eines Kilogramms Säure aus ihren Ionen zu leisten vermag, falls es sich um normale Lösungen handelt, so ist[1]) bei der absoluten Temperatur T

$$A = 2\,T \log nat \frac{1}{k}.$$

Aus diesem Grunde haben die Zahlen k eine besondere Bedeutung auch für die theoretische Chemie. Aus diesem Grunde hat zunächst W. Ostwald ein ausserordentlich grosses Material von Beobachtungen über die Leitungsfähigkeit von Säuren[2]) beigebracht. Die Verdünnung derselben wurde zwischen den Grenzen $v = 8$ bis $v = 1024$ (bei andern $v = 32$ bis $v = 1024$) variirt und die Constante k aus der Formel

$$\frac{m^2}{(1-m)\,v} = k$$

berechnet. Es ist $m = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$. Der Werth von μ_∞ ist nun zwar für keine Säure direkt beobachtet, lässt sich aber wenigstens angenähert berechnen[3]) (s. o.). Wenn daher in der folgenden Tabelle für jede Säure μ_∞ und k (oder besser $100\,k$) angegeben ist, so lässt sich für jede Verdünnung v die Grösse μ_v berechnen. Die mehr als 200 Säuren sind nach ihrem chemischen Charakter in Gruppen geordnet. Es sind alle Zahlen mit 10^7 zu multipliciren, um mit unseren früheren Einheiten conform zu sein.

I. Fettsäuren.

Name	μ_∞	$100\,k$
Ameisensäure	376	0·0214
Essigsäure	364	0·0018
Propionsäure	359	0·00134
Buttersäure	356	0·00149
Isobuttersäure	356	0·00144
Valeriansäure	354	0·00161
Capronsäure	352	0·00145

II. Halogen-, Cyan- und Schwefelderivate der Essigsäure.

Name	μ_∞	$100\,k$
Monochloressigsäure	362	0·155
Dichloressigsäure	361	5·14
Trichloressigsäure	358	121·0
Monobromessigsäure	322	0·138
Cyanessigsäure	362	0·370
Rhodanessigsäure	362	0·265
Senfölessigsäure	360	0·000024
Thiacetsäure	365	0·0469
Thioglycolsäure	360	0·0225

III. Oxyessigsäure und ihre Abkömmlinge.

Name	μ_∞	$100\,k$
Glycolsäure	363	0·0152
Methylglycolsäure	358	0·0335
Aethylglycolsäure	356	0·0234
Phenylglycolsäure	353	0·0756
o-Nitrophenylglycolsäure	351	0·158
p-Nitrophenylglycolsäure	351	0·153
Diglycolsäure	351	0·11
Thiodiglycolsäure	356	0·048
Dithiodiglycolsäure	358	0·065
Glyoxalsäure	361	0·0474

IV. Abkömmlinge der Amidoessigsäure.

Name	μ_∞	$100\,k$
Phenylamidoessigsäure	350	0·00390
Hippursäure	350	0·0222
Acetursäure	355	0·0230
Phthalamidoessigsäure	351	0·100

1) Van't Hoff, Ostw. Zeitschr. III, pag. 608. 1889.
2) Ostwald, Ostw. Zeitschr. III, pag. 170 ff. 1889.
3) Ostwald, Ostw. Zeitschr. II, pag. 842. 1887.

V. Abkömmlinge der Propionsäure.

Name	μ_∞	100 k
Milchsäure	358	0·0138
β-Oxypropionsäure	358	0·00311
Glycerinsäure	357	0·0228
β-Jodpropionsäure	358	0·00900
Trichlormilchsäure	356	0·0465

VI. Abkömmlinge höherer Fettsäuren.

Name	μ_∞	100 k
Trichlorbuttersäure	352	10·0
Oxyisobuttersäure	355	0·0106
Mononitrocapronsäure . . .	352	0·0123
Binitrocapronsäure	350	0·0694
Lävulinsäure	352	0·00255

VII. Geometrisch isomere Säuren.

Name	μ_∞	100 k
Crotonsäure	357	0·00204
Isocrotonsäure		0·00360
Tiglinsäure	355	0·000957
Angelicasäure		0·00501
α-Chlorcrotonsäure	357	0·072
α-Chlorisocrotonsäure . . .		0·158
β-Chlorcrotonsäure	357	0·0144
β-Chlorisocrotonsäure . . .		0·00947
Tetrolsäure	361	0·246

VIII. Benzoësäure und Oxybenzoësäuren.

Name	μ_∞	100 k
Benzoësäure	356	0·00600
Salicylsäure	357	0·102
m-Oxybenzoësäure	357	0·00867
p-Oxybenzoësäure	357	0·00286
Oxysalicylsäure 1:2:3 . .	356	0·114
„ 1:2:5 . .	356	0·108
α-Resorcylsäure 1:2:4 . .	356	0·0515
β- „ 1:2:6 . .	356	5·0
Protocatechursäure 1:3:4 .	356	0·0033
Dioxybenzoësäure 1:3:5 . .	356	0·0091
Gallussäure	356	0·00400
Pyrogallolcarbonsäure . . .	356	0·055
Phoroglucincarbonsäure . .	356	2·10
Paraorsellinsäure	358	4·1

IX. Halogen- und Cyanderivate der Benzoësäure.

Name	μ_∞	100 k
o-Chlorbenzoësäure	356	0·132
m-Chlorbenzoësäure . . .	356	0·0155
p-Chlorbenzoësäure . . .	356	0·0093
o-Brombenzoësäure	356	0·145
m-Brombenzoësäure . . .	356	0·0137
Monobromgallussäure . . .	352	0·0591
Bibromgallussäure	352	1·21
m-Fluorbenzoësäure . . .	355	0·0136
m-Cyanbenzoësäure . . .	354	0·0199

X. Nitrobenzoësäuren.

Name	μ_∞	100 k
o-Nitrobenzoësäure	355	0·616
m-Nitrobenzoësäure . . .	355	0·0345
p-Nitrobenzoësäure	355	0·0396
o-Nitrosalicylsäure	355	1·57
p-Nitrosalicylsäure	355	0·89
Bromnitrobenzoësäure . . .	353	1·4

XI. Amidobenzoësäuren.

Name	μ_∞	100 k
o-Amidobenzoësäure . . .	355	0·001 (?)
p-Amidobenzoësäure . . .	355	0·003 (?)
m-Amidobenzoësäure . . .	355	0·001 (?)
o-Acetamidobenzoësäure . .	350	0·0236
m-Acetamidobenzoësäure . .	350	0·0085
p-Acetamidobenzoësäure . .	350	0·00517

XII. Acetylirte Oxybenzoësäuren.

Name	μ_∞	100 k
Acetsalicylsäure	351	0·0333
p-Acetoxybenzoësäure . . .	351	0·00422
m- „ . . .	351	0·00986

XIII. Methylirte Oxybenzoësäuren.

Name	μ_∞	100 k
Methylsalicylsäure	353	0·00815
Anissäure	355	0·0032
Vanillinsäure	354	0·00298
Isovanillinsäure	354	0·00318
Veratrumsäure	352	0·00361
Diäthylprotocatechursäure .	350	0·00338

XIV. Opiansäure, Hemipinsäure und deren Abkömmlinge.

Name	μ_∞	$100\,k$
Opiansäure	352	0·0882
Hemipinsäure	352	0·145
α-Hemipinmethylestersäure .	351	0·0160
β- „ .	351	0·130

XV. Homologe der Benzoësäure.

Name	μ_∞	$100\,k$
o-Toluylsäure	356	0·0120
m- „	355	0·00514
p- „	355	0·00515
α- „	355	0·00556
Hydratropasäure	352	0·00425
Hydrozimmtsäure	352	0·00227
Cuminsäure	350	0·0050

XVI. Hydroxylirte Homologen der Benzoësäure.

Name	μ_∞	$100\,k$
Mandelsäure	353	0·0417
Tropasäure	352	0·00750
Phloretinsäure	376	0·00203
Hydroparacumarsäure . . .	352	0·00173

XVII. Ungesättigte Säuren.

Name	μ_∞	$100\,k$
Acrylsäure	360	0·0056
Hydrosorbinsäure	357	0·00241
Sorbinsäure	355	0·00173
Parasorbinsäure	355	0·00173
Methyläthylacrylsäure . . .	354	0·00111
s. auch No. VII.		

XVIII. Zimmtsäure und Verwandte.

Name	μ_∞	$100\,k$
Zimmtsäure	352	0·00355
p-Cumarsäure	352	0·00216
o- „	352	0·00214
Umbellsäure	352	0·00188
o-Bromzimmtsäure	352	1·44
β- „	352	0·093
Phenylpropiolsäure	352	0·59
α-Nitrophenylpropiolsäure .	349	1·06

XIX. Zweibasische Säuren.

Name	μ_∞	$100\,k$
Oxalsäure	365(?)	10 (?)
Malonsäure	358	0·158
Bernsteinsäure	356	0·00665
Glutarsäure	354	0·00475
Adipinsäure	352	0·00371
Pimelinsäure	351	0·00357
Korksäure	351	0·00258
Sebacinsäure	350	0·00234
Methylmalonsäure	357	0·087
Aethylmalonsäure	356	0·127
Dimethylmalonsäure . . .	356	0·077
Brenzweinsäure	354	0·0086
Anti-Diäthylenbernsteinsäure .	351	0·0343
Para-Dimethylenbernsteinsäure	351	0·0245

XX. Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Oxalsäure.

Name	μ_∞	$100\,k$
Oxaminsäure	352	0·80
Oxalursäure	360	4·5
Oxanilsäure	351	1·21
o-Chloroxanilsäure	351	2·03
p- „	351	1·40
p-Oxaltoluïdsäure	350	0·88

XXI. Abkömmlinge der Malonsäure.

Name	μ_∞	$100\,k$
Tortronsäure	357	0·107
Benzalmalonsäure	353	0·408
Malonanilsäure	350	0·0196

XXII. Oxybernsteinsäuren.

Name	μ_∞	$100\,k$
Aepfelsäure	356	0·0395
„ inactiv	356	0·0399
Rechtsweinsäure	356	0·097
Linksweinsäure	356	0·097
Traubensäure	356	0·097

XXIII. Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Bernsteinsäure.

Name	μ_∞	$100\,k$
Succinanilsäure	350	0·00203
o-Chlorsuccinanilsäure . .	350	0·00208
m- „ . .	350	0·00209
p- „ . .	350	0·00209
o-Succintoluidsäure	350	0·00208
p- „	350	0·00193
Succinursäure	352	0·00311
Succinthionursäure	353	0·00333

XXIV. Phtalsäuren und ihre Abkömmlinge.

Name	μ_∞	100 *k*
o-Phtalsäure	354	0·121
m- „	354	0·0287
Oxyterephtalsäure	355	0·25
α-Nitrophtalsäure	355	1·22
β- „	355	0·60
Chlorphtalsäure	356	2·5
Phtalaminsäure	353	0·0166
Phtalursäure	350	0·0290

XXV. Maleïn- und Fumarsäure und Brenzcitronensäuren.

Name	μ_∞	100 *k*
Maleïnsäure	357	1·17
Fumarsäure	357	0·093
Citraconsäure	355	0·340
Mesaconsäure	355	0·0790
Itaconsäure	355	0·0120

XXVI. Thiophensäuren und Verwandte.

Name	μ_∞	100 *k*
α-Thiophensäure	359	0·0302
Brenzschleimsäure	355	0·0707

XXVII. Pyridincarbonsäuren und Abkömmlinge.

Name	μ_∞	100 *k*
Picolinsäure	357	0·0003
Nicotinsäure	357	0·00137
Isonicotinsäure	357	0·00109
α-Oxynicotinsäure	357	0·0005
Lutidinsäure	355	0·60
Cinchomeronsäure	355	0·21
Isocinchomeronsäure . . .	355	0·43
Chinolinsäure	355	0·30
ββ'-Pyridindicarbonsäure . .	355	0·15
α-Methylpyridindicarbonsäure	353	0·20
αα'-Dimethylpyridindicarbons.	352	0·34
αγ- „	352	0·55
Oxycinchomeronsäure . . .	355	1·67
Phenyllutidindicarbonsäure .	350	0·012
Aethylester der Phenyllutidin-dicarbonsäure	350	0·004

XXVIII. Chinolicarbonsäuren und Verwandte.

Name	μ_∞	100 *k*
Chinaldinsäure	355	0·0012
Cinchoninsäure	355	0·0013
Chininsäure	351	0·0009
Dipyridylmonocarbonsäure .	350	0·002
Dipyridylmonodicarbonsäure .	350	0·032
o-Pyridinbenzoësäure . . .	350	0·0005
Phenylpyridindicarbonsäure .	350	0·011
α-Phenylpyridindicarbonsäure	350	0·012
Papaverinsäure	350	0·9

XXIX. Mekonsäuregruppe.

Name	μ_∞	100 *k*
Dehydracetsäure	351	0·00053
Isohydracetsäure	353	0·523
Terebinsäure	352	0·0265

XXX. Säuren der Camphergruppe.

Name	μ_∞	100 *k*
Camphersäure	352	0·00225
Camphoronsänre	352	0·0175
α-Oxycamphoronsäure . . .	352	0·320
β- „ . . .	352	0·65
Campherkohlensäure . . .	351	0·0174
Campholsäure	353	0·00044
Oxymenthylsäure	351	0·00210

XXXI. Aromatische Sulfonsäuren.

Name	μ_∞	100 *k*
o-Amidobenzosulfonsäure . .	356	0·330
m- „ . .	356	0·0185
p- „ . .	356	0·0581
Diamidobenzolsulfons. 1·2·3	352	0·0050
Bromamidobenzolsulfonsäure 1:2:5	354	1·67
Dibromamidobenzolsulfon-säure 1:2:4:5	353	7·9
Bromamidobenzolsulfonsäure 1:3:6	354	0·072
Dibromamidobenzolsulfon-säure 1:3:4:6	354	2·5
Toluidinsulfonsäure . . .	355	0·0236
Xylidinsulfonsäure	354	0·0440
o-Toluidinsulfonsäure . . .	354	0·0750
p- „ . . .	354	0·0777
m- „ . . .	354	0·0357
Diamido-p-Sulfotoluolsäure .	353	0·0047
Bromdiamido-p-Sulfotoluol-säure	353	0·0172

9) Anwendung der Bestimmung der elektrischen Leitungsfähigkeit zur Untersuchung der Molekulargrösse von Salzen.

Bei allen oben (pag. 301) angeführten Messungen an Salzen einbasischer Säuren zwischen den Verdünnungen $v = 32$ und $v = 1024$ zeigte es sich, und darauf machte OSTWALD[1]) zuerst aufmerksam, dass die Zunahme Δ des molekularen Leitungsvermögens $\mu \cdot 10^{-7}$ zwischen diesen Verdünnungen ziemlich genau constant bleibt, dass nämlich Δ für sie zwischen 10 und 13 Einheiten beträgt.

Dagegen ist für die zweibasischen Säuren diese Differenz bedeutend grösser, wie folgende Zahlen beweisen, bei denen v ebenfalls die Zahl der Liter Lösung angiebt, welche ein Grammäquivalent des Salzes, d. h. hier ein halbes Grammmolekül des Salzes enthalten. OSTWALD giebt auch wieder die Zahlen für $v = 32$, 64, 128, 256, 512 und 1024. Es sollen aber nur die Zahlen für $v = 32$ und $v = 1024$ angeführt werden.

Natronsalze zweibasischer Säuren.

Name $v =$	32	1024	Δ
Schwefelsaures Na	94·7	120·1	25·4
Oxalsaures Na	93·0	115·4	22·4
Brenzweinsaures Na	78·0	96·9	18·9
Selensaures Na	92·7	115·2	22·5
Unterschwefelsaures Na	108·7	132·4	23·7
Methylendisulfosaures Na	92·7	117·5	24·8
Citraconsaures Na	77·7	96·6	18·9
Malonsaures Na	84·4	105·0	20·6
Weinsaures Na	79·8	102·4	22·6

Die Differenzen Δ betragen also hier zwischen 18·9 und 25, sind also bei weitem grösser, ungefähr doppelt so gross als für die einbasischen Säuren.

Zwei dreibasische Säuren, in derselben Weise untersucht, gaben Folgendes:

Natronsalze dreibasischer Säuren.

Name $v =$	32	1024	Δ
Citronensaures Na	80·5	108·2	27·7
Aconitsaures Na	81·8	109·6	27·8

Aus diesen Gesetzmässigkeiten folgerte OSTWALD, dass man die ein- von den zwei- und dreibasischen Säuren direkt durch Untersuchung der μ ihrer Salze unterscheiden kann.

Diese Gesetzmässigkeiten konnte OSTWALD[2]) später sogar noch weiter bis zu fünfbasischen Säuren verfolgen, indem er die Δ für ihre Natronsalze bestimmte.

I. Einbasische Säuren.

	$v = 32$	$v = 1024$	Δ
Nicotinsaures Natron	$\mu = 68·4$	$\mu = 78·8$	10·4

[1]) OSTWALD, OSTWALD's Zeitschr. I, pag. 105. 1887.

[2]) OSTWALD's Zeitschr. II, pag. 902. 1888.



II. Zweibasische Säuren.

	$v = 32$	$v = 1024$	Δ
Chinolinsaures Na	77·2	97·1	19·8
Phenylpyridindicarbonsaures Na	70·5	88·6	18·1

III. Dreibasische Säuren.

	$v = 32$	$v = 1024$	Δ
Pyridintricarbonsaures Na (COOH = 1, 2, 3)	82·1	113·1	31·0
„ „ (COOH = 1, 2, 4)	82·4	111·8	29·4
Methylpyridintricarbonsaures Na	84·3	115·1	30·8
Pseudoaconitsaures Na	84·3	113·9	29·6

IV. Vierbasische Säuren.

	$v = 32$	$v = 1024$	Δ
Pyridintetracarbonsaures Na	80·8	121·2	40·4
Propargylentetracarbonsaures Na	81·9	123·7	41·8

V. Fünfbasische Säuren.

	$v = 32$	$v = 1024$	Δ
Pyridinpentacarbonsaures Na	77·7	127·8	50·1

In der That stehen hierbei die Zunahmen Δ im Verhältniss von 1:2:3:4:5, entsprechen also der Basicität der Säuren, so dass man, wenigstens aus Messungen an Natronsalzen, umgekehrt aus den Δ auf die Basicität der Säuren schliessen könnte.

Diese Untersuchungen sind von WALDEN[1]) fortgesetzt worden.

Er untersuchte zunächst, ob die zweisäurigen Basen sich den zweibasischen Säuren ähnlich verhalten und bestimmte zu dem Zweck die molekulare Leitungsfähigkeit zwischen $v = 32$ und $v = 1024$ für Magnesiumsalze und das zugehörige Δ. Seine Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt. Es bedeutet v wieder die Zahl der Liter Lösung, in welchen $\frac{1}{2}$ Grammmolekül (1 Grammäquivalent) Salz sich befindet.

Magnesiasalze einbasischer Säuren.

Name $v =$	32	1024	Δ	Name $v =$	32	1024	Δ
Magnesiumchlorid . .	101·2	119·2	18·0	Essigsaures Mg . . .	66·9	84·2	17·3
Magnesiumbromid . .	102·2	120·2	18·0	Propionsaures Mg . .	63·6	81·1	17·5
Pikrinsaures Mg . . .	62·4	78·6	16·2	Buttersaures Mg . . .	61·4	78·6	17·2
Salpetersaures Mg . .	97·8	117·5	19·7	Isobuttersaures Mg . .	61·2	77·8	16·6
Benzolsulfosaures Mg .	66·5	81·5	15·0	Valeriansaures Mg . .	60·1	77·0	16·9
Ameisensaures Mg . .	80·0	97·2	17·2	Cacodylsaures Mg . .	55·5	75·6	20·1

Für alle diese einbasischen Säuren liegt also Δ zwischen 15·0 und 20·1.

[1]) WALDEN, OSTWALD's Zeitschr. I, pag. 529. 1887.

Magnesiasalze zweibasischer Säuren.

Name $v =$	32	1024	Δ	Name $v =$	32	1024	Δ
Schwefelsaures Mg . .	68·3	109·3	41·0	Weinsaures Mg . . .	51·4	89·7	38·3
Selensaures Mg . . .	68·1	105·4	37·3	Bernsteinsaures Mg . .	59·4	92·7	33·3
Chromsaures Mg . .	75·4	111·3	35·9	Fumarsaures Mg . . .	67·4	100·1	32·7
Thioschwefelsaures Mg .	88·0	126·5	38·5	Maleïnsaures Mg . .	53·5	92·7	38·7
Magnesiumplatincyanür .	112·2	148·3	36·1	Mesaconsaures Mg . .	63·5	93·7	30·2
Malonsaures Mg . . .	35·0	85·2	50·2	Itaconsaures Mg . . .	55·8	92·3	36·5
Aepfelsaures Mg . . .	45·0	88·2	43·2	α-Nitrophtalsaures Mg .	52·1	96·8	34·7

Für alle diese zweibasischen Säuren ergiebt sich also wieder Δ viel grösser, nämlich zwischen 30·2 und 50·2 — in Uebereinstimmung mit dem Resultat bei Natronsalzen. Dagegen zeigte sich diese Gesetzmässigkeit nicht mehr für mehrbasische Säuren (d. h. für deren Salze mit zweiwerthigen Metallen).

Name $v =$	32	1024	Δ
Citronensaures Mg	20·0	31·9	11·9
Aconitsaures Mg	38·0	61·5	23·5
Ferrocyanwasserstoffsaures Mg .	90·2	144·2	54·0

Die ersten beiden sind dreibasisch, die letzte vierbasisch. Dagegen zeigt sich bei den Kalisalzen der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure das normale Verhalten, dass bei der ersten (vierbasischen) Δ etwa 45, bei der zweiten (dreibasischen) Δ etwa 32 ist.

	$v = 32$	$v = 1024$	Δ
Ferrocyanwasserstoffsaures K . .	108·1	152·2	44·1
Ferricyanwasserstoffsaures K . .	121·3	153·0	31·7

Ebenso wurden von WALDEN noch zwei Salze mit dreisäurigen Basen (Aluminium und Chrom) untersucht und ergaben

	$v = 32$	$v = 1024$	Δ
Aluminiumsulfat	47·8	100·3	52·5
Chromisulfat	63·0	119·8	56·8

Der Schluss, den schon OSTWALD für die Säuren gezogen hatte, dass, wenn n_1 die Werthigkeit einer Säure ist, das Δ seines Natronsalzes sich durch

$$\Delta = C n_1$$

ausdrücken lässt, zeigt sich also hier so erweitert, dass — mit wenigen Ausnahmen — wenn n_1 die Werthigkeit der Säure und n_2 die der Basis ist, dass dann

$$\Delta = C n_1 n_2$$

ist, wo C eine Constante ist, die sich im Mittel zu etwa 10·0 berechnet.

Wenn dieser Satz allgemeine Gültigkeit hat, so kann man ihn offenbar dazu benutzen, um die Werthigkeit einer Säure resp. Basis aus der Beobachtung von Δ zu bestimmen, also die Molekulargrösse von Säuren resp. Basen aus elektrischen Untersuchungen zu ermitteln. Diese Methode ist von WALDEN in der erwähnten Arbeit und einer folgenden[1]) bei einer ganzen Reihe von Säuren und Basen von zweifelhafter Molekulargrösse angewendet worden, um diese Molekulargrösse zu bestimmen. Auf die rein chemischen Folgerungen dieser Untersuchung kann

[1]) WALDEN, OSTW. Zeitschr. II, pag. 49. 1888.

hier nicht eingegangen werden. Es sollen daher nur seine Beobachtungen über die molekularen Leitungsfähigkeiten zusammengestellt werden und zwar wieder für $v = 32$ und $v = 1024$.

Tabelle aus den Untersuchungen von WALDEN.

Name $v =$	32	1024
Unterschwefelsaurer Baryt . .	85·3	130·5
Unterphosphorigsaurer Baryt .	78·7	97·3
Mononatriumphosphat . . .	69·8	80·5
Dinatriumphosphat	79·6	94·2
Trinatriumphosphat	97·5	114·2
Natriumpyrophosphat . . .	74·7	110·5
Wolframsaures Natron . . .	89·7	108·9
Molybdänsaures Natron . . .	94·0	113·0
Natriumpyrosulfid	67·9	69·2
Borax	67·8	81·3
Metaborsaures Natron . . .	68·6	83·8
Metaarsenigsaures Natron . .	73·3	90·3
Orthoarsenigsaures Natron . .	158·0	154·3
Mononatriumarseniat	67·6	78·6
Natriumbutyrat	67·4	76·5
Monokaliumarseniat	87·8	99·4
Metaarsensaures Kali	87·8	99·4
Dinatriumarseniat	79·0	95·9
Natriumpyroarseniat	79·0	95·9
Trinatriumarseniat	94·7	118·4
Freie Arsensäure	150·2	290·3
Fluornatrium	87·0	97·3
Fluorkalium	107·3	117·9
Saures Fluorkalium	121·9	254·5

Name $v =$	32	1024
Jodsaures Natron	74·2	84·4
Jodsaures Kali	94·3	105·4
Saures Kaliumjodat	360·8	442·5
Bromsaures Kali	107·0	118·1
Magnesiumjodat	67·0	86·5
Mononatriumperjodat	87·4	97·8
Natriumperchlorat	105·6	117·1
Dinatriumperjodat	72·9	104·3
Trinatriumperjodat	107·2	126·2
Pentanatriumperjodat	141·3	155·0
Kaliumchromat	121·2	140·7
Kaliumbichromat	114·4	121·5
Saures Kaliumchromat . . .	114·5	120·9
Saures Natriumchromat . . .	95·0	98·8
Kaliumtrichromat	275·9	278·2
Chromsäure	354·7	353·7
Natriumplatincyanid	103·4	122·0
Saures Natriumplatincyanid .	453·8	490·6
Platincyanwasserstoffsäure . .	353·0	380·0
Chromicyankalium	130·5	160·8
Kaliumplatinchlorid	108·5	128·4
Ammoniumplatinchlorid . . .	—	129·3

IV. Leitungsvermögen von gemischten Lösungen.

Die Verhältnisse, welche auftreten, wenn die Lösungen zweier Elektrolyte in verschiedenem Verhältniss mit einander gemischt werden, sind zuerst in geringem Umfang von BOUCHOTTE[1]), PAALZOW[2]), BENDER[3]) und KLEIN[4]), dann in grösserem Umfang experimentell[5]) und theoretisch[6]) von ARRHENIUS studirt worden. Die Uebersicht über dieses Gebiet wird wesentlich erleichtert durch Einführung der *isohydrischen Lösungen*, welche von ARRHENIUS (l. c.) folgendermaassen definirt werden:

Wenn zwei verschiedene Lösungen zweier verschiedener Körper mit einander vermischt werden und die Mischung die Eigenschaft hat, dass ihr specifisches Leitungsvermögen gerade gleich dem arithmetischen Mittel aus dem specifischen

1) BOUCHOTTE, Compt. rend. 62, pag. 955. 1864.
2) PAALZOW, POGG. Ann. 136, pag. 489. 1869.
3) BENDER, WIED. Ann. 22, pag. 297. 1884.
4) KLEIN, WIED. Ann. 27, pag. 151. 1886.
5) ARRHENIUS, WIED. Ann. 30, pag. 51. 1887.
6) ARRHENIUS, OSTW. Zeitschr. II, pag. 284. 1888.

Leitungsvermögen der ursprünglichen Lösungen ist, dann nennt man die beiden Lösungen isohydrisch.

Dieser Begriff der isohydrischen Lösungen stimmt mit dem von Bender (l. c.) eingeführten Begriff der correspondirenden Lösungen für nicht zu concentrirte Lösungen überein. Nach dieser Definition untersuchte Arrhenius zunächst für eine Reihe von Säuren, bei welcher Concentration sie paarweise isohydrisch sind. Diese Resultate sind in folgender Tabelle enthalten, in welcher m die Zahl der Grammmoleküle in 1 Liter Lösung bedeutet und $k(10^8)$ das Leitungsvermögen der betreffenden Lösung. Die in derselben Horizontalreihe stehenden Lösungen der verschiedenen Säuren sind unter einander isohydrisch.

Tabelle isohydrischer Säurelösungen.

Salzsäure		Oxalsäure		Phosphorsäure		Weinsäure		Ameisensäure		Essigsäure	
m	$k \cdot 10^8$	m	$k \cdot 10^8$	m	$k \cdot 10^8$	m	$k \cdot 10^8$	m	$k \cdot 10^8$	m	$k \cdot 10^8$
0·1737	608·9	0·513	607·3	—	—	—	—	—	—	—	—
0·04611	168·8	0·06255	139·7	0·337	225·6	—	—	—	—	—	—
0·0238	88·59	0·0331	85·07	0·0764	82·20	0·520	75·00	—	—	—	—
0·00475	17·98	0·00488	16·27	0·00702	16·11	0·026	16·41	0·1077	16·85	1·000	13·81
0·001402	5·336	0·00135	4·915	0·00163	4·926	0·00324	4·903	0·01211	5·467	0·0965	4·885
0·000349	1·524	0·000396	1·582	0·000440	1·479	0·000498	1·499	—	—	0·009175	1·476

Die Isohydrie hängt also nur von dem Molekulargehalt der Lösungen ab, nicht von den angewendeten Volumina der Einzellösungen. Isohydrische Lösungen geben also in jedem Verhältniss der Volumina gemischt eine Lösung, deren Leitungsvermögen das arithmetische Mittel der Leitungsfähigkeiten der Bestandtheile ist.

Sind N_1 und N_2 die gelösten Grammmoleküle der beiden Lösungen, μ_1 und μ_2 ihre molekularen Leitungsvermögen, so sind ihre wirklichen Leitungsvermögen

$$k_1 = N_1 \mu_1 \quad \text{und} \quad k_2 = N_2 \mu_2.$$

Das Leitungsvermögen der Mischung ist dann

$$k = N_1 \mu_1 + N_2 \mu_2.$$

Aus dieser Definition folgt:

Wenn eine Lösung A mit jeder von zwei andern Lösungen B und C isohydrisch ist, so sind auch die Lösungen B und C unter einander isohydrisch.

Diese Folgerung ist in obiger Tabelle bereits zum Ausdruck gebracht.

Ueber die weiteren Folgerungen aus dem Begriff der isohydrischen Lösungen und über die Anwendung derselben zur Bestimmung der Leitungsfähigkeit jedes Gemisches muss auf die citirte Arbeit von Arrhenius verwiesen werden.

B. Leitungsfähigkeit von festen und geschmolzenen Salzen.

1) Literatur.

Die geschmolzenen Salze sind meistentheils sehr gute elektrolytische Leiter der Elektricität. Im festen Zustand, unterhalb des Schmelzpunktes, leiten die Salze ebenfalls noch merkbar die Elektricität und manche sogar noch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch dabei ihr Widerstand schon sehr erheblich ist. Der Schmelzpunkt ist dabei bei vielen Salzen nicht einmal ein besonders ausgezeichneter Punkt, an dem etwa die Leitungsfähigkeit eine plötzliche Vergrösserung erleidet. Vielmehr nimmt schon unterhalb des Schmelzpunktes mit wachsender Temperatur die Leitungsfähigkeit mehr oder minder rapid zu. Nur

wenn die festen Salze bei gewissen Temperaturen in eine andere Modification übergehen, findet bei diesen Temperaturen eine plötzliche Aenderung der Leitungsfähigkeit statt. Dies ist z. B. der Fall bei Quecksilberjodid nach BEETZ[1]) bei der Temperatur 110°, bei Jodsilber nach W. KOHLRAUSCH[2]) bei 139°.

Das allgemeine Gesetz, welches zuerst FARADAY[3]) aus den Untersuchungen in diesem Gebiete erschlossen hatte, dass zur elektrolytischen Leitung der flüssige Zustand der Substanzen nothwendig sei, dass in dem Moment der Erstarrung alle Körper ihr elektrisches Leitungsvermögen verlieren, dieses Gesetz hat sich nicht als zutreffend erwiesen, indem bei den meisten Salzen auch weit unter dem Erstarrungspunkt die Leitungsfähigkeit noch eine beträchtliche, jedenfalls bequem messbare ist.

Messende Resultate über die Leitung der Salze beim Schmelzpunkt liegen zuerst von F. BRAUN[4]) vor. Seine Temperaturangaben sind mit einigem Recht von CARNELLEY[5]) beanstandet worden. BRAUN fand folgende Werthe für $k\,10^8$ (bezogen auf Hg) bei den angegebenen Schmelztemperaturen t:

	$k\,10^8$	t (nach CARNELLEY)
$PbCl_2$	25300	498
$NaNO_3$ . . .	11475	„ 319
$AgNO_3$ . . .	8688	„ 218
$AgNO_3$, eben erstarrt	4120	
JK	< 11500	„ 634
ClK	viel > 8660	„ 734
ClNa	8660	„ 772
KNO_3	6500	„ 339
Na_2SO_4 . . .	3680	„ 861
$SrCl_2$	2260	„ 825
Na_2CO_3 . . .	2150—2260	„ 814
K_2CO_3 . . .	2150	„ 834
$ZnCl_2$	85·9	
$ZnCl_2$, eben erstarrend	8·68.	

Für Chlorblei, Bromblei, Jodblei fand E. WIEDEMANN[6]), dass sie auch im erstarrten Zustande noch verhältnissmässig gut leiten und gab einige quantitative allerdings nicht zur Bestimmung von k ausreichende Messungen. Später fand AYRTON[7]) für Chlorblei dasselbe.

Die ersten Messungen mit Wechselströmen wurden von W. KOHLRAUSGH[8]) an Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber ausgeführt und zwar bei Temperaturen, die bis zu 600—700° gingen. Es zeigte sich, dass der Schmelzpunkt beim Jodsilber durchaus kein ausgezeichneter Punkt für das Leitungsvermögen ist, während bei den beiden anderen Haloïden sich die Leitung in der Nähe des Schmelzpunktes zwar stetig, aber rapid ändert. Es ergab sich beim Schmelzpunkt die Leitungsfähigkeit von:

AgJ $k\,10^8 = 20400$ bei $t = 550°$,
AgBr „ $= 10000$ „ $t = 420°$,
AgCl „ $= 6617$ „ $t = 487°$.

1) BEETZ, POGG. Ann. 154, pag. 318. 1875.
2) W. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 17, pag. 642. 1882.
3) FARADAY, Exp. Res. No. 394. Deutsche Uebersetzung von KALISCHER I, pag. 101. 1889.
4) F. BRAUN, POGG. Ann. 154, pag. 190. 1875.
5) CARNELLEY, Journ. of Chem. Soc. 29, pag. 489. 1876; 33, pag. 273. 1878.
6) E. WIEDEMANN, POGG. Ann. 154, pag. 318. 1875.
7) AYRTON, Phil. Mag. (5) 6, pag. 132. 1878.
8) W. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 17, pag. 642. 1882.



Weitere Beobachtungen mit Vermeidung der Polarisation wurden von FOUSSEREAU, dann von BOUTY und POINCARÉ und von letzterem allein angestellt. FOUSSEREAU's Messungen[1]) ergaben, auf dieselben Einheiten berechnet, (Quecksilber = 1, Siemenseinheiten) für:

KNO_3 $k\,10^8 = 7166\,[1 + 0{\cdot}0098\,(t - 350)]$ (Schmp. 327°)
$NaNO_3$ „ $= 6062\,[1 + 0{\cdot}0063\,(t - 350)]$ („ 298°)
NH_4NO_3 „ $= 3063$ bei 154°, 4514 bei 188° („ 153°)
$KClO_3$ „ $= 2257$ „ 359° (Schmelzpunkt)
$ZnCl_2$ „ $= 2110$ „ 258°, 3253 bei 310° („ 256°)

Diese Zahlen weichen zum Theil sehr erheblich von denen anderer Beobachter ab. Auch die mehr qualitativen Angaben, dass bei allen untersuchten Salzen der Widerstand beim Erstarren bald um das 1000fache etwa vergrössert werde, wovon nur Chlorzink eine Ausnahme mache, wurden von GRAETZ (s. u.) nicht bestätigt. Nach FOUSSEREAU leitet $NaNO_3$ schlechter als KNO_3, während alle anderen Bestimmungen für $NaNO_3$ ein besseres Leitungsvermögen geben. Für $ZnCl_2$ sind die Zahlen von FOUSSEREAU erheblich grösser als die von BRAUN und GRAETZ.

BOUTY und POINCARÉ[2]) fanden durch sorgfältige Bestimmungen nach einer der PAALZOW'schen ähnlichen Methode für flüssiges:

KNO_3 $k\,10^8 = 6831\,[1 + 0{\cdot}005\,(t - 350°)]$
$NaNO_3$ „ $= 10320\,[1 + 0{\cdot}00497\,(t - 350°)]$
} zwischen Schmelzpunkt und ca. 350°

später POINCARÉ[3]) allein für flüssiges:

KCl $k\,10^8 = 18000\,[1 + 0{\cdot}0066\,(t - 750°)]$ zwischen 700 und 800°
$NaCl$ „ $= 31000\,[1 + 0{\cdot}0064\,(t - 750°)]$ „ „ „ „

Auch gemischte Lösungen sind von ihnen untersucht worden.

Ausserdem liegt noch eine Reihe von zum Theil qualitativen, zum Theil zwar numerischen, aber nicht ohne weiteres verwerthbaren Bestimmungen vor. GROSS[4]) untersuchte eine Reihe von festen Salzen. ANDREWS[5]) erhitzte die Salze in einem Platintiegel, maass bei bestimmter Temperatur ihren Widerstand und liess sie erkalten, indem er dabei, ohne neue Temperaturmessungen, den Widerstand alle 15 Sekunden nach Entfernung der Flamme maass. In dieser Weise fand er, dass KCl, KJ, KBr unterhalb ihres Schmelzpunktes fast sofort jedes Leitungsvermögen verlieren, während K_2CO_3, KNO_3, $KClO_3$, K_2SO_4 auch im erstarrten Zustande noch lange leitend sind. Genaueres ist wegen der Polarisation, wegen der unbekannten Capacität des Tiegels und wegen des unbekannten Abkühlungsvermögens daraus nicht zu entnehmen. Eine sehr grosse Zahl von zum Theil seltenen Salzen hat HAMPE[6]) im flüssigen und auch erstarrten Zustande untersucht, wobei er zwar auf möglichste Reindarstellung der Salze grosse Sorgfalt verwandte, aber in elektrischer Beziehung erstens die Polarisation nicht beseitigte und zweitens sich vollständig auf qualitative Angaben beschränkte, die sich jedoch auch durch Messungen, bei denen keine Polarisation störend auftritt, zum Theil modificiren. Von Interesse ist dabei unter anderm, dass flüssiges Beryllium-

---

[1]) FOUSSEREAU, Compt. rend. 98, pag. 1325. 1884; Ann. de chim. et phys. (6) 5, pag. 357. 1885.

[2]) BOUTY und POINCARÉ, Compt. rend. 107. pag. 88 u. 332. 1888; Ann. de chim. et phys. (6) 17, pag. 52. 1889.

[3]) POINCARÉ, Compt. rend. 109, pag. 174. 1889.

[4]) GROSS, Berl. Monatsber. 1877, pag. 501.

[5]) ANDREWS, Proc. Edinb. Soc. 13, pag. 275. 1884/85.

[6]) HAMPE, Chemiker-Zeit. 11, pag. 816. 1887.

chlorid nach HAMPE sehr gut leitet, während es nach NILSON und PETTERSSON[1]) nicht leitet.

Eine Anzahl Salze wurden von GRAETZ[2]) untersucht, wobei sie von dem flüssigen Zustand aus allmählich zum Erstarren gebracht und ihr Widerstand sowohl im flüssigen, wie im festen Zustand gemessen wurde.

2) Tabellen.

In folgenden Tabellen sind die Leitungsfähigkeiten *k* nach den Beobachtungen von GRAETZ und für Silbersalze nach denen von KOHLRAUSCH angegeben. *t* bedeutet die Temperatur.

I. Cadmiumsalze.

t	$CdCl_2$ Schmp. 538°	$CdBr_2$ Schmp. 585°	CdJ_2 Schmp. 404°	*t*	$CdCl_2$ Schmp. 538°	$CdBr_2$ Schmp. 585°	CdJ_2 Schmp. 404°
270	—	—	2·5	450	30	—	—
280	—	—	6	460	36	—	—
290	—	—	15	470	43	—	—
300	—	—	55	480	55	—	—
310	—	—	130	490	75	—	—
320	—	—	750	500	100	—	—
330	—	—	1475	510	330	2·8	—
340	—	—	1700	520	620	4	—
350	—	—	1850	530	980	7	—
360	—	—	1970	540	1156	12·5	—
370	7	—	2050	550	1240	25	—
380	8·5	—	2175	560	1320	50	—
390	10	—	2310	570	1390	120	—
400	13	—	2440	580	1470	235	—
410	16	—	2600	590	—	283	—
420	19	—	2780	600	—	288	—
430	22	—	3070	610	—	296	—
440	26	—	3470	620	—	302	—

II. Zinksalze.

t	$ZnCl_2$ Schmp. 26°	$ZnBr_2$ Schmp. 390°	ZnJ_2 Schmp. 450°	*t*	$ZnCl_2$ Schmp. 26°	$ZnBr_2$ Schmp. 390°	ZnJ_2 Schmp. 450°
230	2	—	—	380	—	365	—
240	5	—	—	390	—	430	—
250	10	—	—	400	—	504	—
260	16	—	—	410	—	580	30
270	425	—	—	420	—	650	300
280	550	—	—	430	—	735	500
290	900	—	—	440	—	820	630
300	1450	—	—	450	—	900	1050
310	1450	—	—	460	—	1000	1140
320	—	59	—	470	—	—	1240
330	—	125	—	480	—	—	1325
340	—	160	—	490	—	—	1420
350	—	207	—	500	—	—	1500
360	—	250	—	510	—	—	1570
370	—	315	—	520	—	—	1660

1) NILSON u. PETTERSSON, WIED. Ann. 4, pag. 565. 1878.
2) GRAETZ, WIED. Ann. 40, pag. 18. 1890.



III. Kaliumnitrat (Schmp. 336°).

t	$k\,10^8$	t	$k\,10^8$	t	$k\,10^8$
220	3	280	3550	340	6700
230	21	290	4000	350	7050
240	235	300	4700	360	7400
250	2500	310	4900	370	7730
260	3300	320	5800	380	8120
270	3500	330	6000		

IV. Silbersalze.

t	Chlorsilber Schmp. 487°	Bromsilber Schmp. 420°	Jodsilber Schmp. 550°	t	Chlorsilber Schmp. 487°	Bromsilber Schmp. 420°	Jodsilber Schmp. 550°
90	—	—	0·08	300	16	120	16000
100	—	—	0·16	310	21	150	—
110	—	0·08	0·3	320	30	195	—
120	—	0·2	0·8	330	43	260	—
130	—	0·25	1·8	340	60	350	—
140	—	0·4	75	350	79	500	17250
150	—	0·7	2800	360	99	660	—
160	—	1·1	1400	370	140	900	—
170	—	1·7	11600	380	200	1300	—
180	—	2·5	11800	390	270	1800	—
190	0·4	3·4	12000	400	350	3300	18520
200	0·6	4·4	12300	410	420	6000	—
210	0·9	6·3	—	420	495	10000	—
220	1·2	9·0	—	430	590	16700	—
230	1·9	14	—	440	850	20500	—
240	2·7	20	—	450	1200	22000	19530 [1]
250	3·7	26	14700	500	17250	28000	20000 [1]
260	4·9	34	—	550	40000	29800	20410
270	6·3	45	—	600	41500	31200	21270
280	7·8	62	—	650	44050	—	22225
290	10	85	—	700	—	—	23820

[1]) (450 = t).

V. Bleisalze.

t	$PbCl_2$ Schmp. 520°	PbJ_2 Schmp. 385°	t	$PbCl_2$ Schmp. 520°	PbJ_2 Schmp. 385°
200	0·8	—	410	166	—
250	2·5	—	420	400	—
290	5·5	6	430	750	—
300	—	120	440	1170	—
310	—	450	450	1750	—
320	10	1000	460	3000	—
330	—	1456	470	4000	—
340	—	2100	480	5300	—
350	17	2500	490	6800	—
360	—	3000	500	11400	—
370	25	3600	510	17000	—
380	34	4000	520	22500	—
390	41	4400	530	30000	—
400	75	4602			

VI. Kupferchlorür Cu_2Cl_2 (Schmp. 440°).

t	$k\,10^8$	t	$k\,10^8$	t	$k\,10^8$	t	$k\,10^8$	t	$k\,10^8$
140	9	230	210	290	1000	350	1870	440	1960
160	16	240	250	300	1420	360	1890	450	1960
180	30	250	325	310	1590	370	1910	460	2120
200	71	260	410	320	1700	380	1925	470	2675
210	102	270	525	330	1770	400	1950	480	3225
220	153	280	700	340	1820	420	1960	490	3725

VII. Zinnchlorür $SnCl_2$ (Schmp. 250°).

t	$k\,10^8$	t	$k\,10^8$	t	$k\,10^8$	t	$k\,10^8$	t	$k\,10^8$
140	6	190	60	240	5500	280	8950	320	10000
150	7·5	200	360	250	6650	290	9320	330	10150
160	12·5	210	625	260	7600	300	9600	340	10270
170	22·5	220	1825	270	8370	310	9820	350	10320
180	35	230	3950						

VIII. Antimonchlorür $SbCl_3$.

t	$k\,10^8$	t	$k\,10^8$	t	$k\,10^8$
100	7·35	140	8·78	180	10·26
110	7·82	150	9·16	190	10·58
120	8·09	160	9·51	200	10·73
130	8·42	170	10·05	210	11·28

Das letzte Salz schmilzt schon bei 80°, war also nur im flüssigen Zustand beobachtet worden.

Ueber die Vorstellungen, durch welche man zu einer Erklärung dieser Zahlen nach der CLAUSIUS-ARRHENIUS'schen Theorie gelangt, s. d. Abhandlung von GRAETZ (l. c.).

3) Einfluss des Druckes.

Ebenso wie durch Erhöhung der Temperatur erlangen einige feste Salze auch durch Erhöhung des Druckes eine bedeutende Zunahme der Leitungsfähigkeit, wie GRAETZ[1]) gefunden hat.

So zunächst die drei Silberhaloïde. Wenn z. B. Jodsilber einfach mit der Hand zusammengepresst war (Druck 0), so ergab sich sein specifischer Widerstand ($Hg = 1$) $= 4500 \cdot 10^6$. Durch Anwendung eines Druckes von 4000 Atmosphären fiel dieser Widerstand auf $20{\cdot}1 \cdot 10^6$. Die Leitungsfähigkeit stieg also von $k\,10^8 = 0{\cdot}222$ auf $k\,10^8 = 5$. Folgendes sind beobachtete Zahlen für $k\,10^8$.

Silbersalze.

Druck	Jodsilber $k \cdot 10^8$	Chlorsilber $k \cdot 10^8$	Bromsilber $k \cdot 10^8$
0	0·022	0·014	0·005
4000	4·975	2·470	1·161

Bleisalze.

Druck	Chlorblei $k \cdot 10^8$	Bromblei $k \cdot 10^8$	Jodblei $k \cdot 10^8$
0	$<$ 0·00077	$<$ 0·00031	$<$ 0·00087
4000	0·00882	0·00388	0·00680

Salpetersaures Natron.

Druck	$k \cdot 10^8$
0	$<$ 0·001
4000	0·011

1) GRAETZ, WIED. Ann. 29, pag. 314. 1886.

Bei dem letzten Salze war die Widerstandsabnahme ausserordentlich schwankend.

Diese Versuche stehen mit den Beobachtungen von SPRING[1]) in Zusammenhang.

4) Glas und Porzellan.

Die Leitungsfähigkeit des festen Glases bei verschiedenen Temperaturen ist von BUFF[2]), BEETZ[3]), PERRY[4]), FOUSSEREAU[5]), GRAY[6]) untersucht worden. Die verschiedenen Glassorten zeigen sehr verschiedenen Widerstand, der aber bei allen mit wachsender Temperatur rapid abnimmt. So ergaben sich aus den Versuchen von BEETZ folgende Werthe für $k \cdot 10^8$.

t	Weisses Glas	Grünes Glas	Bleiglas
200	0·00009	0·00030	0·00003
250	0·00087	0·00283	0·00027
300	0·00563	0·01598	0·00151
350	0·02770	0·07457	0·01128

Bei dem Durchgang eines Stromes durch Glas bildet sich nach WARBURG[7]) an der Anode wahrscheinlich eine schlecht leitende, aus SiO_2 bestehende Schicht.

Porzellan hat nach FOUSSEREAU[8]) einen specifischen Widerstand (für den Centimeterwürfel)

bei 60° 751 Millionen Megohm
„ 180° 0·052 „ „

Bei höheren Temperaturen fand POINCARÉ[9]) die Leitungsfähigkeit für den *cm*-Würfel

$$c \cdot 10^6 = 0{\cdot}0573\, t + 0{\cdot}0000125\, t^2 - 16{\cdot}30.$$

woraus sich für 600° ergiebt $k \cdot 10^8 = 0{\cdot}226$.

C. Leitungsfähigkeit von Krystallen.

Die Krystalle sind im Allgemeinen ausgezeichnete Isolatoren der Elektricität. Bildet man jedoch aus ihnen Condensatoren und hält die eine Belegung derselben auf constantem Potential, so zeigt sich im Allgemeinen, dass ein mit der zweiten Belegung verbundenes Elektrometer einen dauernd wachsenden Ausschlag giebt, ein Verhalten, welches für eine Leitung der Elektricität spricht. Man kann diesen Ladungsstrom auch mit dem Galvanometer messen. Es ergiebt sich aber, dass dieser Strom nicht constant ist, sondern mit wachsender Zeit abnimmt, ein Verhalten, welches auf entstehende Polarisation, also elektrolytische Leitung deutet. Allerdings kann dieses Verhalten, das auch bei anderen festen und flüssigen Leitern beobachtet ist[10]), auch auf dielektrischer Rückstandsbildung beruhen[11]). Bei der letzteren Annahme ist der beobachtete Strom die Summe von

1) SPRING, Bull. de l'acad roy. de Belg. (2) 45. 1878 bis (3) 7. 1884.
2) BUFF, LIEB. Ann. 90, pag. 257. 1854.
3) BEETZ, POGG. Ann. Jubelband, pag. 23. 1878.
4) PERRY, Proc. Roy. Soc. 23, pag. 468. 1875.
5) FOUSSEREAU, Journ. de phys. (2) 11, pag. 254. 1884.
6) GRAY, Proc. Roy. Soc. 38, pag. 199. 1883.
7) WARBURG, WIED. Ann. 21, pag. 625. 1884.
8) FOUSSEREAU, Compt. rend. 97, pag. 396. 1883.
9) POINCARÉ, Compt. rend. 109, pag. 176. 1889.
10) GAUGAIN, Ann. chim. et phys. (4) 2, pag. 264. 1860; WÜLLNER, WIED. Ann. 1, pag. 247. 1877.
11) BRAUN, WIED. Ann. 21, pag. 868. 1887 und die später zu erwähnenden Arbeiten von WARBURG und TEGETMAYER.

1) dem constanten Leitungsstrom,

2) dem allmählich abnehmenden Rückstandsstrom.

Der Grenzwerth, dem sich der beobachtete Strom nähert, wenn der Rückstandsstrom verschwindet, ist dann der Leitungsstrom und aus ihm ist die Leitungsfähigkeit zu berechnen.

Bei der ersterwähnten Annahme der elektrolytischen Leitung setzt sich der beobachtete Strom zusammen aus

1) dem constanten Leitungsstrom,

2) dem allmählich zunehmenden, entgegengesetzten Polarisationsstrom.

Bei dieser Auffassung ist also die Leitungsfähigkeit der Substanz aus dem Anfangswerth des Stromes zu bestimmen.

Der zweiten Auffassung huldigen WARBRUG[1]) und CURIE[2]), der ersten BRAUN (l. c.).

So berechnet BRAUN aus dem Endwerth des Stromes für Steinsalz das Leitungsvermögen (Hg = 1).

$$\| \text{ Würfelnormale } \quad k = 0{\cdot}752 \cdot 10^{-21}$$
$$\| \text{ Oktaëdernormale } \quad k = 0{\cdot}380 \cdot 10^{-21}.$$

Dazwischen liegt die Leitungsfähigkeit ‖ Granatoëdernormale. Doch schliesst BRAUN selbst aus diesen wenigen Versuchen noch nicht, dass das Steinsalz in Bezug auf elektrische Leitung anisotrop sich verhält.

Die Annahme, dass durch eine elektromotorische Gegenkraft der elektrolytischen Polarisation die starke Abnahme des beobachteten Stromes bewirrt werde, hat deswegen grosse Schwierigkeiten, weil diese Gegenkraft die Grösse von 150 Volt bei Bergkrystall (WARBURG) und mehrere 100 Volt bei anderen Krystallen (CURIE) haben müsste. Trotzdem neigt CURIE dieser Annahme zu, während WARBURG und TEGETMAYER bei Bergkrystall zwar auch eine elektrolytische Leitung annehmen, aber die Abnahme des Stromes durch Bildung einer sehr schlecht leitenden Schicht von kieselsaurem Natron erklären.

Bei dieser Sachlage ist aus den angeführten Zahlen eine Sicherheit über das Leitungsvermögen nicht zu entnehmen. Es seien daher mit allem Vorbehalt nur folgende Zahlen von WARBURG und CURIE angeführt.

Bergkrystall ist ⊥ zur Hauptaxe selbst bei hoher Temperatur ein ausgezeichneter Isolator ohne Spur von Leitung. ‖ Haupttaxe ist das specifische Leitungsvermögen (Hg = 1),

$$k \text{ zwischen } 0{\cdot}5 \text{ und } 0{\cdot}144 \cdot 10^{-11} \text{ bei } 224^\circ.$$

Also von ähnlicher Grösse wie Glas[3]).

$$\text{Achat}^{4)} \quad \text{bei } 224^\circ \; k = 100 \cdot 10^{-11},$$
$$\text{Chalcedon}^{4)} \quad ,, \; 224^\circ \; k = 0{\cdot}2 \cdot 10^{-11}.$$

Aus seinen Untersuchungen giebt CURIE (l. c.) folgende Tabelle über die Leitungsfähigkeiten entnommen, aus den Beobachtungen der Anfängsstärke des Stromes. Die Zahlen für die Leitungsfähigkeit sind bezogen auf Hg = 1 und gelten für Zimmertemperatur

---

[1]) WARBURG u. TEGETMAYER, WIED. Ann. 32, pag. 442. 1887; 35, pag. 455. 1888.

[2]) J. CURIE, Ann. de chim. et phys. (6) 17, pag. 385; 18, pag. 203. 1889.

[3]) Ueber eine auf dieser Verschiedenheit des Leitungsvermögens ‖ und ⊥ Hauptaxe beruhende eigenthümliche Erscheinung beim Quarz s. CURIE (l. c. 18, pag. 218).

[4]) WARBURG, WIED. Ann. 35, pag. 462. 1888.



	$k \cdot 10^{18}$		$k \cdot 10^{18}$
Schwefel . .	< 0·001	Glimmer	0·05
Steinsalz . .	< 0·001	Kalkspath ‖ Axe . .	0·04
Flussspath . .	< 0·001	Kalkspath ⊥ Axe .	0·20
Topas . . .	< 0·001	Alaun	0·20
Quarz (erhitzt)	< 0·001	Gyps	0·54
Quarz ⊥ Axe . .	0·011	Schwerspath . . .	0·53
Quarz ‖ Axe . .	2·6	Krystallglas . . .	1·18
Ebonit	0·011	Gewöhnliches Glas .	4·1

Die Polarisation glaubt Curie auf Wassergehalt der Krystalle zurückführen zu können.

D. Leitungsfähigkeit sehr schlecht leitender flüssiger und fester Elektrolyte.

Wie bereits oben pag. 294 angeführt, beruht die Leitungsfähigkeit der Elektrolyte auf der Zahl und der Beweglichkeit der dissociirten Moleküle.

Sehr schlecht leitende Elektrolyte sind danach solche, in welchen ein ganz minimaler Bruchtheil aller Moleküle dissociirt ist. Im Grenzfall, wenn gar keine Dissociation vorhanden ist, wäre der Körper ein Nichtleiter.

Solche schlechte Leiter sind zunächst:

Reines Wasser, von dem bereits erwähnt wurde, dass es wenn es in grösster Reinheit hergestellt wird, eine Leitungsfähigkeit $k = 25 \cdot 10^{-12}$ besitzt (bezogen auf Hg = 1).

Ferner die Wasserstoffsäuren, wenn sie wasserfrei sind[1]), also HCl, HBr, HJ, H_2S, H_3As.

Andere unorganische Säuren, wenn sie wasserfrei sind, SO_2, CO_2, BO_3, AsO_3, SO_3, OsO_4, N_2O_4, CrO_3.

Organische Säuren im wasserfreien Zustand, z. B. Essigsäure, Benzoesäure, Phtalsäure etc.

Amine und Amide.

Organische Metallverbindungen, z. B. Zinkäthyl, Quecksilberäthyl, Zinkamyl u. A.

Einfache Kohlenstoffverbindungen: Cyan, Schwefelkohlenstoff, C_2Cl_4, C_2Cl_6, CCl_4.

Kohlenwasserstoffe und Haloïdverbindungen der Alkoholradikale, z. B. Diäthyl, Chloräthyl u. ähnl., Mercaptan,

Amylalkohol, Benzol, Phenol, Toluol, Naphtalin, Anilin und ihre Nitroverbindungen.

Fette Oele.

Alkohole, Aether: Absoluter Alkohol hat bei mittlerer Temperatur eine Leitungsfähigkeit zwischen 0·126 und $0·141 \cdot 10^{-10}$ (Hg = 1). Der Temperaturcoëfficient soll zuerst negativ sein[2]).

Allgemein nimmt das Leitungsvermögen mit wachsender Temperatur zu.

---

[1]) Bleekrode, Wied. Ann. 3, pag. 161. 1878; 6, pag. 241. 1879; Hittorff, Wied. Ann. 4, pag. 374. 1878.

[2]) Pfeiffer, Wied. Ann. 26, pag. 41. 1885; Foussereau, Compt. rend. 101, pag. 243. 1885.

Ueber eine Klassification dieser Elektrolyte nach ihrem Leitungsvermögen s, besonders die unten angeführten Arbeiten von BARTOLI[1]).

Für einige häufig vorkommende, sehr schlechte Leiter mögen hier die specifischen Widerstände nach KOLLER[2]) angeführt werden.

	spec. Widerstand (Hg = 1)		spec. Widerstand (Hg = 1)
Petroleumäther	$2000 \cdot 10^{15}$	Tylol	$10 \cdot 10^{15}$
Terpentinöl	$50 \cdot 10^{15}$	Wasser	$10 \cdot 10^{8}$
Ricinusöl	$2 \cdot 10^{15}$	Alkohol	$200 \cdot 10^{8}$
Leinol	$6 \cdot 10^{15}$	Aether	$200 \cdot 10^{8}$
Mandelöl	$30 \cdot 10^{15}$	Glas (schwerschmelzb.)	$100 \cdot 10^{18}$
Olivenöl	$100 \cdot 10^{15}$	Glas (leichtschmelzbar)	$10 \cdot 10^{18}$
Schwefelkohlenstoff	$3 \cdot 10^{15}$	Guttapercha	$100 \cdot 10^{18}$
Vaselinöl	$2000 \cdot 10^{15}$	Ebonit	über 10^{22}
Benzol	$200 \cdot 10^{15}$	Hartgummi	über 10^{22}
Toluol	$2 \cdot 10^{15}$	Paraffin	über 10^{22}

Diese Zahlen können natürlich nur ganz ungefähr die Grössenordnung der Widerstände angeben.

GRAETZ.

Die Elektricitätsleitung der Gase.

I. Allgemeiner Ueberblick über die Erscheinungen des Elektricitätsüberganges durch Gase.

In diesem einleitenden Kapitel soll erstens eine Reihe von grundlegenden Versuchen geschildert werden. Wir wollen auf Grund derselben zweitens eine präcise Nomenclatur aufstellen. Drittens soll darin eine Anzahl von Specialuntersuchungen nähere Erörterung finden. Alle folgenden Kapitel behandeln gewisse Detailfragen aus dem vorliegenden Gebiet in grösserer Ausführlichkeit; ich habe diesen Weg eingeschlagen, um die Uebersicht zu erleichtern und aus dem ganzen Stoff die wichtigsten Punkte für sich herauszuschälen. Es war natürlich nicht zu vermeiden, dass hier oder dort auf andere Kapitel verwiesen werden muss.

Wir wollen aus Bequemlichkeitsgründen die Gasentladungen bei grösserer Dichte und in verdünnten Gasen getrennt betrachten. Wir dürfen uns jedoch nicht verhehlen, dass diese Trennung etwas Gezwungenes und Willkürliches in sich birgt. Es lässt sich nämlich zeigen, dass die Entladungen bei grösserer beziehungsweise geringerer Dichte zwar in ihren extremen Formen sehr verschieden erscheinen, dass aber stetige Uebergänge zwischen beiden Gruppen sich herstellen lassen.

1) Als Stromquellen hat man theils Elektrisirmaschine und Induktorium,

---

[1]) Literatur über sehr schlecht leitende Elektrolyte: SAID EFFENDI, Compt. rend. 68, pag. 1565. 1869. DOMALIP, Wien. Ber. 75 (2), 1877. GRUSS u. BIERMANN, Wien. Ber. (2) 77, 1878. ROUSSEAU, Compt. rend. 2, pag. 701. 1839. BROOKS, Elektrotechnische Ztschr. 2, pag. 112. 1881. AYRTON u. PERRY, Proc. Roy. Soc. 27, pag. 219. 1878. BARTOLI, Atti della R. Acad. dei Lincei Rendic. 282; 1, pag. 546, 569, 572, 586. 1885; (4) 2, pag. 132. 1886. (Eine sehr grosse Menge von organischen Substanzen im festen und flüssigen Zustand).

[2]) KOLLER, EXNER Repertorium Bd. 26, pag. 1. 1890.

theils constante Batterien verwandt. Im ersteren Falle ist die Spannung der Elektricität gross, die verfügbare Elektricitätsmenge relativ gering; im zweiten Falle muss man sich mit geringeren Spannungen begnügen, hat aber bei richtiger Wahl der Batterien grosse Elektricitätsmengen zur Verfügung.

Von der Elektricitätsmenge, welche in der Zeiteinheit den Elektroden zugeführt wird, hängt nun wesentlich die Art ab, wie die Elektricität die Gasstrecke durchsetzt. Unter geeigneten Bedingungen tritt stationäre Strömung ein. Bei ungenügender Zufuhr ist dagegen die Entladung unbedingt intermittirend. Ist nun die Elektricitätsquelle eine Elektrisirmaschine oder ein Induktorium, so vollzieht sich die Zufuhr von Elektricität zu den Elektroden langsam. Nachdem die Potentialdifferenz an den Elektroden so weit angewachsen ist, dass der Ausgleich sich vollzieht, verfliesst eine kurze Zeit, bis von der Stromquelle her wieder genügender Zufluss eingetreten ist. Die Gasmasse kehrt dann nach jeder Partialentladung vorübergehend in ihren alten Zustand zurück. Beim Induktorium geht im Allgemeinen nur der Oeffnungsstrom durch das Entladungsrohr, weil er den Schliessungsstrom an Spannung weit übertrifft. Bei Benutzung einer grossen Batterie von hoher elektromotorischer Kraft und geringem Widerstande erfolgt unter geeigneten Umständen der Uebergang stetig, weil der Zufluss von Elektricität ein reichlicher ist.

Begreiflicher Weise kann man für den Fall des stationären Stromes eher darauf rechnen, die Gesetze zu finden, welche den Leitungsvorgang wiedergeben, als für den Fall discontinuirlicher Entladungen. Selbst der einfachere Fall der stationären Strömung hat bisher eine vollständig erschöpfende Darstellung nicht gefunden. In Anbetracht der ausserordentlich umfangreichen Literatur und der weit divergirenden Meinungen ist es sehr schwer, das Thatsächliche scharf zu formuliren und die zahlreichen Details in übersichtlicher Weise zu verknüpfen.

2) Die Elektricitätsleitung eines Gases ist hauptsächlich bedingt durch die folgenden Faktoren:

1) Natur des Gases.
2) Dichte des Gases.
3) Form und Natur der Elektroden.
4) Art der Elektricitätszufuhr.

Endlich 5) spielt in vielen Fällen auch die Form des Gefässes, in welchem der Process sich abspielt, eine Rolle.

A. Elektricitätsleitung der Gase bei grösserer Dichte.

3) Zerstreuung der Elektricität.

In Gasen von höherer Dichte und niedriger Temperatur hat man bei Anwendung geringer Spannungen bisher keine eigentliche Leitung beobachten können. Dagegen hat man lange angenommen, dass die an einem elektrisirten Leiter anliegenden Gastheilchen gleichnamig geladen werden, durch Abstossung in den Raum hinauswandern, neuen Theilchen Platz machen, welche dasselbe Schicksal erleiden. Man bezeichnete eine solche Art der Zerstreuung als eine convective. Nach den genauen Untersuchungen von Hittorf und Warburg isoliren reine staubfreie Gase niedere Spannungen vollkommen. (Ausführliches weiter unten.)

4) Sobald jedoch die Spannung an den Elektroden über einen gewissen Betrag wächst, tritt ein wirklicher Uebergang der Elektricität ein. Dieser Uebergang kann sich in verschiedener Weise vollziehen.

5) Bei mässiger Dichte des Gases erscheinen an den Stellen der grössten elektrischen Dichte glühende Metalltheilchen in Form eines kleinen Büschels an

der positiven Elektrode. Im Spektrum der Gasstrecke beobachtet man dementsprechend die Metalllinien. Die nebenstehende Figur giebt eine Abbildung einer solchen Büschelentladung. Büschel entstehen besonders leicht an Spitzen und Kanten geladener Leiter; *ceteris paribus* sind sie an positiven Elektroden viel ausgedehnter, als an negativen. Die Ausbreitung der Büschel hängt von der Dichte des Gases, sowie seiner Natur ab. In Wasserstoff sind die Büschel relativ lang, in Sauerstoff kurz, in Leuchtgas kaum herstellbar.

Mit der Büschelentladung ist ein Transport von Materie verbunden, wie man am einfachsten mit einem kleinen, leicht drehbaren Flugrädchen nachweisen kann: »Elektrischer Wind«.


(P. 77.)

6) Zuweilen ist die negative, zuweilen die positive Elektrode von einer schwachen nebelartigen, bläulichen Lichtmasse umhüllt. Glimmlicht. Die speciellen Bedingungen für das Auftreten von Glimmlicht lassen sich schwer präcisiren; am leichtesten ist es an feinen Spitzen zu beobachten. Die Glimmentladung ist ein ständiger Begleiter der Büschel, wie der sogleich zu erwähnenden Funkenentladung. Genaueres hat darüber O. LEHMANN[1]) publicirt.

7) Wenn wir bei gegebenen Elektroden in gegebenem Abstande allmählich die Spannung steigern, so tritt plötzlich disruptive Entladung in einzelnen Funken ein.

Funkenentladung. Die Funken sind von einer mehr oder minder ausgebildeten Lichthülle umgeben. Bis vor kurzer Zeit nahm man allgemein an, dass der Funke in dem Moment überspringt, wo ein bestimmter von der Art der Elektroden, der Natur und der Dichte des Gases abhängiger Potentialwerth erreicht ist. Man nennt diesen Potentialwerth das der betreffenden Schlagweite zugehörige Entladungspotential. Nach neueren Versuchen von JAUMANN[2]) ist jedoch das Entladungspotential auch wesentlich beeinflusst von der Geschwindigkeit, mit der die Potentialänderung auf den Elektroden sich vollzieht.

Die Funkenentladung ist um so energischer, die mitgerissenen Metalltheilchen leuchten um so heller, je grösser die entladene Elektricitätsmenge ist. Die Funken einer grossen Leydener Batterie sind deshalb weit intensiver *ceteris paribus*, als diejenigen eines einfachen Conduktors. Büschelentladung und Funkenentladung gehen in einander über. Ueber die oscillatorischen Entladungen von Leydener Flaschen sehe man Abschnitt VII der Elektrostatik.

8) Wenn man endlich die mit einer ergiebigen Stromquelle verbundenen Elektroden auf kurze Zeit zur Berührung bringt und dann von einander trennt, so dass ein Zwischenraum von einigen Millimetern zwischen den Elektroden sich befindet, so wird der Uebergang der Elektricität ein continuirlicher. Die Elektroden, meist Kohlenstäbe, gerathen in helle Gluth an ihren Enden; dazwischen sieht man eine intensive, leuchtende, aus mehreren Schichten zusammengesetzte Gasmasse, den Lichtbogen. Näheres siehe Kapitel V.

B. Elektricitätsleitung in verdünnten Gasen.

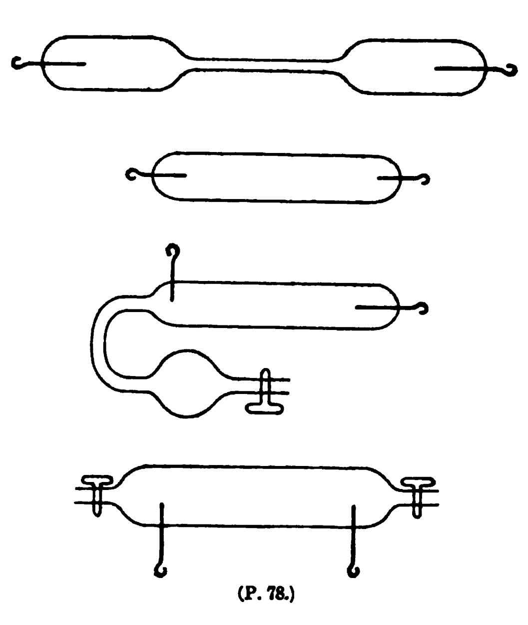
9) Entladungsapparate. Für genauere Versuche sind nur Entladungsapparate aus Glas brauchbar, in welche die Elektroden völlig dicht eingeschmolzen

---

1) LEHMANN, WIED. 11, pag. 686. 1880.

2) JAUMANN, Wien. Ber. 97, pag. 765. 1888.

sind. Die Elektroden wählt man am besten aus Aluminium, weil es im Gegensatz zu anderen Metallen nur in geringem Grade der Zerstäubung durch den Entladungsvorgang unterliegt. Die Verbindung der Elektroden mit den äusseren Leitungen muss durch Platin erfolgen, soweit die Einschmelzstellen reichen; anderenfalls wäre auf luftdichten Abschluss nicht zu rechnen, weil nur für Platin der Ausdehnungscoëfficient mit dem des gewöhnlichen Glases fast völlig übereinstimmt. Je nach dem erstrebten Zweck ist die Form der Entladungsröhren sehr verschieden. Einige der gebräuchlichsten Formen sind nebenstehend skizzirt.



(P. 78.)

10) Präcise Nomenclatur.[1])

Wir setzen im Entladungsrohr einen Druck von etwa 1 *mm* voraus. Unmittelbar um die Kathode zeigt sich ein schmaler, oft schwer wahrnehmbarer, heller Saum. Concentrisch zur Kathode schliesst sich daran eine dickere, weniger leuchtende und deshalb durchsichtige Schicht, der dunkle Kathodenraum. Daran stösst eine nach der Kathode zu scharf begrenzte Schicht, die helle Kathodenschicht. Von ihr gehen in der Richtung auf die Anode die Glimmlichtstrahlen aus, die um so verwaschener erscheinen, je weiter man sie nach der Anode zu verfolgt.

Von der Anode geht das positive Licht aus; es zerfällt in eine Reihe abwechselnd hellerer und dunklerer gekrümmter Schichten. Die Glimmlichtstrahlen sind von der ersten Schicht des positiven Lichtes durch den dunklen Trennungsraum geschieden.

Abhängigkeit der Entladung vom Druck.

11) Die beiden Elektroden mögen sich in einer Kugel befinden. Die Luft sei möglichst vollständig entfernt. Schaltet man dann den Apparat in den Schliessungskreis einer Influenzmaschine oder eines Induktoriums ein, so geht die Elektricität erst bei äusserst hohen Spannungen durch das Vacuum. Wird eine Spur von Gas zugelassen, so wird die erforderliche Spannung etwas geringer, aber die einzelnen Entladungen folgen einander auch dann noch in langen Intervallen. Je mehr Gas zugelassen wird, um so kleiner wird die nothwendige Spannung; bei constanter Elektricitätszufuhr folgen die Entladungen rascher auf einander. (Die Untersuchung erfolgt nach der Methode des rotirenden Spiegels). Bei einem bestimmten kritischen Drucke, der von den Dimensionen des Rohrs, der Gestalt der Elektroden abhängt, folgen einander die Entladungen am schnellsten, bei weiter wachsendem Drucke wieder langsamer.

12) Veränderung des positiven Lichtes mit dem Druck.

Wüllner[2]) hat einschlägige Versuche mit einem Induktorium für Drucke grösser als 1 *mm* ausgeführt. So lange der Druck mehr als 250 *mm* betrug,

[1]) Hittorf, Pogg. Ann. 136, pag. 1. 1889; E. Wiedemann, Wied. Ann. 20, pag. 756. 1883.

[2]) Wüllner, Pogg. Ann.-Iubelband, pag. 32. 1874.

gingen nur Funken über. Zwischen 150 und 250 *mm* traten gleichzeitig Funken und positives Licht auf. Sowie der Druck unter 150 *mm* sank, verschwanden die Funken. Das positive Licht war dabei fast vollständig auf die Axe des Entladungsrohrs concentrirt und reichte fast an die Kathode heran. Nahm der Druck mehr und mehr ab, so verbreiterte sich das positive Licht und füllte schliesslich bei etwa 4 *mm* den ganzen Querschnitt gleichmässig aus. Unterhalb dieses Werthes trat die Schichtung hervor. Je mehr der Druck abnahm, um so weiter entfernten sich die einzelnen Schichten von einander. Es ist selbstverständlich, dass die angeführten Zahlenwerthe nur qualitativ die Erscheinung darstellen können, denn die Form des Entladungsrohres spielt dabei eine wesentliche Rolle.

Dient Induktorium oder Influenzmaschine als Stromquelle, so sind Schwankungen in der Zufuhr der Elektricität unvermeidlich. Dementsprechend sind die Schichten nicht stationär, sondern sind in ständiger Bewegung begriffen. Sie erscheinen um so unruhiger, je breiter und verwaschener sie sind. Wenn dagegen eine galvanische Batterie von grosser elektromotorischer Kraft in stetigem Strome Elektricität zuführt (hierfür sind gewisse Bedingungen zu erfüllen, die in dem Abschnitt über die Glimmentladung näher auseinandergesetzt sind), stehen auch die Schichten absolut fest.

Schichtung tritt bei geeigneter Dichte in allen gasförmigen Körpern auf mit Ausnahme des Quecksilberdampfes.

13) Veränderung des Glimmlichtes mit dem Druck.

Bereits bei gewöhnlichem Drucke beobachtet man in der Lichthülle, welche an der Kathode im Moment, wo ein Funke überspringt, sichtbar ist, das blaue Glimmlicht. Es bedeckt freilich nur ein kleines Fleckchen der Kathode. Je weiter die Verdünnung fortschreitet, über eine desto grössere Fläche der Kathode dehnt sich das Glimmlicht aus. Es vergrössert sich rasch, sobald der Druck etwa unter 2 *mm* gesunken ist. Die Oberfläche eines beliebig langen Drahtes bedeckt sich damit, sobald die Verdünnung weit genug getrieben ist und der Durchmesser der Röhre genügende Grösse besitzt. Das Glimmlicht dehnt sich mit wachsender Verdünnung auch in dem umgebenden Raum weiter aus. Bei den äussersten Verdünnungen sind die weitesten Röhren damit angefüllt. Gleichzeitig concentrirt sich die Lichthülle, welche die Kathode unmittelbar umgiebt, mehr und mehr auf das äusserste, der Anode zugewandte Ende, der dunkle Kathodenraum nimmt an Dicke ständig zu, während in demselben Maasse das positive Licht nach der Anode zurückweicht.

Wenn endlich die äusserste Verdünnung, welche unsere Quecksilberpumpen ermöglichen, erreicht ist, sieht man von der Mitte der Kathode aus ein Lichtbündel geradlinig den dunklen Kathodenraum, das Glimmlicht, den dunklen Trennungsraum, ja sogar das positive Licht durchsetzen. Man nennt dieses Bündel die Kathodenstrahlen.

14) Verhalten der Glimmentladung bei den äussersten Verdünnungen.

Wie schon in No. 11 erwähnt ist, bedarf es bei sehr starker Verdünnung ausserordentlich hoher Spannungen, um durch ein Entladungsrohr Elektricität von der Anode zur Kathode überzuführen. In den vollkommensten Vacuis, welche wir herzustellen vermögen, gelingt es überhaupt nicht, eine Entladung zu erzwingen. GASSIOT[1]), HITTORF[2]). Diese Thatsache leitet uns zu der Frage über, ist das Vacuum ein Leiter der Elektricität oder nicht?

---

[1]) GASSIOT, Philos. Trans. 1858. part. I, pag. 1.

[2]) HITTORF, POGG. Ann. 136, pag. 201. 1869.



15) Auf den ersten Blick müssen die in No. 14 genannten Beobachtungen gegen die Leitungsfähigkeit des Vacuums sprechen. Wie jedoch HITTORF ausführlich nachgewiesen hat, ist der Widerstand der Gasstrecke hauptsächlich in der Umgebung der Kathode zu suchen. Es fragt sich also, ob es gelingt, elektrische Entladungen in einem hohen Vacuum herbeizuführen, wenn man auf innere Elektroden verzichtet.

EDLUND[1]) benutzte ein Rohr, das erstens die gewöhnlichen Innenelektroden enthielt; die Enden derselben waren um 3 *mm* von einander entfernt. Ausserdem waren auf das Rohr von aussen zwei Stanniolringe aufgeschoben. Nach Belieben konnte man die Innen- resp. die Aussenelektroden mit den Enden der Sekundärspirale eines Induktoriums verbinden. Es zeigte sich, dass bei sehr hohen Verdünnungenz war die Entladung mit den Innenelektroden versagte, dass aber durch Influenz die Aussenelektroden Leuchten im Rohre bedingten. EDLUND schliesst daraus, dass das Vacuum als Leiter zu betrachten ist

Derselben Ansicht ist GOLDSTEIN[2]). Auch HITTORF[3]) hat einen Versuch angegeben, der die Leitungsfähigkeit des Vacuums beweisen soll. Eine möglichst weit evacuirte Röhre, welche mit Innenelektroden keine Leitung mehr zeigt, wird spiralig mit Draht umwickelt, der durch Kautschuk isolirt ist. Sobald man eine Leydener Flasche sich durch diese äussere Schliessung entladen lässt, füllt sich das Innere der Röhre momentan mit blauem Lichte.

Gegen alle diese Versuche lässt sich einwenden, dass das Leuchten des Gases eine wirkliche Leitung des hoch verdünnten Raumes oder gar eines wirklichen Vacuums nicht beweist.[4]) Es ist sehr wohl denkbar, dass dabei Elektricität überhaupt nicht von Ort zu Ort bewegt wird, sondern dass bloss in Folge von Influenz in den Gastheilchen lebhafte Schwingungen hervorgerufen werden, welche den Leuchtprocess bedingen. Es ist wenigstens FÖPPL[5]) nicht gelungen, durch reine Voltainduktion das Rohr zum Leuchten zu bringen.

WORTHINGTON[6]) und MOSER[7]) wollen aus ihren Versuchen sogar das positive Resultat ziehen, dass sehr hoch evacuirte Räume als Nichtleiter zu betrachten sind. WORTHINGTON beobachtete nämlich durch leere Räume hindurch Influenzwirkungen und schloss aus der fehlenden Schirmwirkung, dass das Vacuum ein Nichtleiter sein müsse. Derartige Versuche sind durch MOSER in geschickterer Form wiederholt worden. Ein Vacuumrohr von 40 *cm* Länge und 3 *mm* Durchmesser war mit einer etwas längeren, 10 *mm* weiten Röhre, welche evacuirt werden konnte, umgeben. Bei normalem Druck im äusseren Rohr wurde das innere Rohr in der Nähe eines thätigen Induktoriums leuchtend. Wurde aussen evacuirt, so war bei etwa 1 *mm* Druck das innere Rohr dunkel, das äussere leuchtend. Als endlich aussen das höchst erreichbare Vacuum vorhanden war, war das Aussenrohr wieder dunkel, das Innenrohr leuchtend. MOSER folgert daraus, dass bei mittleren Verdünnungen ein Gas leitet, dass dagegen ein hohes Vacuum ein völliger Nichtleiter ist.

Die Beweiskraft derartiger Versuche scheint mir zweifelhaft.

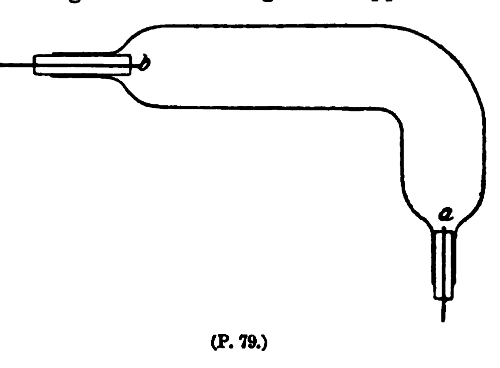
---

1) EDLUND, Oefversigt af K. Wetensk. Ak. Förh. 40, No. 2. 1883; Beibl. 8, pag. 145. 1884.
2) GOLDSTEIN, WIED. Ann. 12, pag. 260. 1881; WIED. Ann. 24, pag 79. 1885.
3) HITTORF, WIED. Ann. 21, pag. 138. 1884.
4) FÖPPL, WIED. Ann. 35, pag. 834. 1888.
5) FÖPPL, WIED. Ann. 33. pag. 492. 1888.
6) WORTHINGTON, Nature 27, pag. 434. 1883; Beibl. 8, pag. 50. 1884.
7) MOSER, Compt. rend. 110, pag. 397. 1890.



Die Ausbreitung der negativen Entladung.

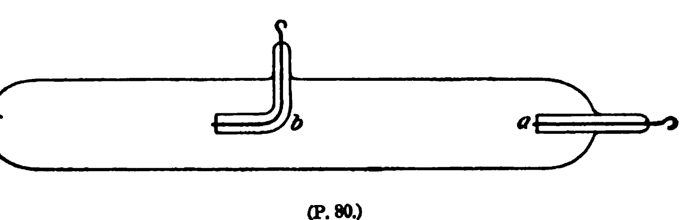
16) Bei demselben Gasdruck erstreckt sich das Glimmlicht um so weiter von der Kathode, je kleiner deren Oberfläche ist. Jeder feste und flüssige, gut oder schlecht leitende Körper, der sich vor der Kathode befindet, schneidet das Glimmlicht scharf ab; es findet keine Abbiegung aus der geraden Linie statt. Sehr deutlich sieht man diese Erscheinungen an dem folgenden Apparat von HITTORF.[1]) Das Entladungsrohr ist rechtwinklig gebogen. Beide Schenkel sind aber von sehr verschiedener Länge. Die Elektroden sind punktförmig, d. h. sie ragen nur mit ihrem Endquerschnitt aus kleinen, in das Hauptrohr eingekitteten capillaren Röhren hervor. Bei genügender Verdünnung durchfluthet das Glimmlicht den langen Schenkel, wenn *b* die Kathode, *a* die Anode ist. Es ist dagegen auf den kurzen Schenkel beschränkt, folgt der Krümmung der Röhre nicht falls umgekehrt *a* die Kathode, *b* die Anode ist.



(P. 79.)

Die Ausbreitung des Glimmlichtes erfolgt ferner unabhängig von der Richtung des positiven Lichtes. Nach HITTORF[2]) ist folgender Versuch zur Demonstration besonders geeignet.

Eine im rechten Winkel gebogene Capillare *b* umschliesst die eine Elektrode bis auf ihren Endquerschnitt. Dieser Endquerschnitt ist von der zweiten Elektrode *a* abgewandt. Ist *b* Kathode, so fluthet das Glimmlicht mit abnehmender Dichte immer weiter durch den Raum *bc*, geht aber nicht auf das der Anode *a* zugewandte Ende über. Ist dagegen umgekehrt *b* Anode, *a* Kathode, so krümmt sich das positive Licht direkt von der Anode *b* auf die Kathode zu; das Glimmlicht durchsetzt ungehindert das positive Licht nach dem Rohrende *c* zu.



(P. 80.)

17) Phosphorescenzerregung durch das Glimmlicht und die Kathodenstrahlen.

Wo das Glimmlicht oder die Kathodenstrahlen auf die Glaswand treffen, bringen sie dieselbe zum Phosphoresciren und zwar bei gewöhnlichem Glase mit gelbgrüner, bei bleihaltigem mit blauer Farbe. Fällt Glimmlicht auf die Schwefelverbindungen der Erdalkalien, so werden sie zu intensivem, lange nachdauerndem Leuchten gebracht. Kalkspath leuchtet mit schön gelbrother Farbe minutenlang nach. Das Spektrum des ausgesandten Lichtes ist völlig das gleiche, wie bei Bestrahlung derselben Körper im Sonnenlicht; nur die Lichtstärke ist hier eine grössere.

---

1) HITTORF, POGG. Ann. 136, pag. 8. 1869.

2) HITTORF, POGG. Ann. 136, pag. 9. 1869.



Erheblich später als diese ersten Beobachtungen von Hittorf[1]) sind analoge Untersuchungen von Goldstein[2]) und Crookes[3]) angestellt worden. Crookes hat die Versuche in eine elegante Form gekleidet und für einige Körper genauere Angaben über das durch Glimmlicht erzeugte Phosphorescenzlicht gemacht.

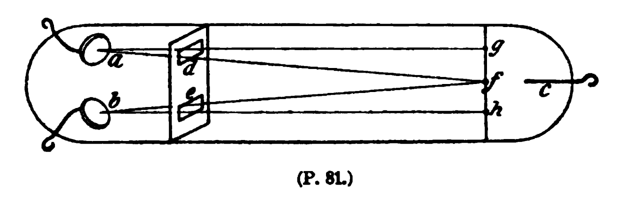
Nach ihm giebt chemisch reine Thonerde ein rubinrothes, fast völlig auf eine Linie von der Wellenlänge 0·000690 *mm* beschränktes Licht. Beryllerde leuchtet hellblau, Yttererde dunkelgrün, Magnesia violett, Titansäure dunkelbraun, Strontian tiefblau. Die Platindoppelcyanüre des Magnesiums und des Calciums leuchten intensiv.

In einzelnen Fällen, bei Smaragd, Saphir, Zinnstein, Hyacinth ist das Phosphorescenzlicht polarisirt, in andern Fällen, wie bei Quarz, Turmalin, Beryll, Topas dagegen nicht.

Die Phosphorescenzerregung ist das beste Mittel, die geradlinige Fortpflanzung der Kathodenstrahlen zu demonstriren. Besonders auffällig ist folgende von Crookes herrührende Form des Versuchs. In der Vacuumröhre ist ein Kreuz aus Glimmer oder Aluminium an einem kleinen Glasscharniere befestigt. Die negative plattenförmige Elektrode ist an einem Ende des Rohrs, die positive an einer beliebig gewählten Stelle seitlich angebracht. Durch entsprechendes Neigen des Rohrs kann man das Kreuz in den Weg der Kathodenstrahlen bringen oder daraus entfernen. Da die Strahlen von einer ebenen Kathode nahezu senkrecht ausgehen, erhält man im ersten Falle einen scharfen Schatten des Kreuzes auf dem hellgrün fluorescirenden Grund. Wird nach einiger Zeit das Kreuz umgelegt, so tritt nunmehr das Kreuz hell auf minder hellem Grunde hervor, weil bei längerer Bestrahlung die Phosphorescenzfähigkeit des Glases abnimmt.

18) Die Kathodenstrahlen verlassen die Kathodenfläche nahezu senkrecht. Bildet also die Kathode ein Stück einer Kugelfläche, so werden die Kathodenstrahlen in der Umgebung des Kugelmittelpunktes concentrirt. Durch Aenderung des Druckes und der Elelektricitätszufuhr ändert sich jedoch nach Goldstein[4]) in etwas die Richtung, in der die Kathodenstrahlen die Kathode verlassen. In solchen Punkten, in denen eine Concentration der Kathodenstrahlen stattfindet, kann man Glas, Metalle etc. leicht zum Schmelzen bringen.

19) Gegenseitige Beeinflussung der Kathodenstrahlen. Zwei gleichgerichtete Bündel von Kathodenstrahlen stossen einander ab. Die Erscheinungen sind hauptsächlich durch Crookes[5]) und Goldstein[6]) untersucht worden. Goldstein bezeichnet diese Abstossung als Deflexion der Kathodenstrahlen. Nur einer der Versuche von Crookes mag hier erläutert werden.



(P. 81.)

Am einen Rohrende sind als Kathoden zwei etwas gegen einander geneigte Aluminiumplatten *a* und *b* eingeschmolzen; am andern Ende die Anode *c*. Vor *a* und *b* befindet sich ein Schirm aus Glimmer mit zwei Löchern *d* und *e*. Eine mit phosphorescirendem

[1]) Hittorf, Pogg. Ann. 136, pag. 6. 1869; Wied. Ann. 7, pag. 585. 1879.
[2]) Goldstein, Wied. Ann. 11, pag. 832. 1880; Wien. Ber. 80, 1879.
[3]) Crookes, Phil. Trans. 1879, part. I, pag. 135, part. II, pag. 641. Beibl. 5, pag. 511. 1881.
[4]) Goldstein, Wied. Ann. 12, pag. 94. 1881.
[5]) Crookes, Phil. Trans. 1879, part. II, pag. 652.
[6]) Goldstein. Eine neue Form elektrischer Abstossung. Berlin 1880.

Pulver bestrichene Platte ist senkrecht zur Axe des Rohrs in einem gewissen, vorher ermittelten Abstande aufgestellt. Wenn nun *a* oder *b* allein als Kathode dient, bringen die davon ausgehenden und durch *d* resp. *e* passirenden Kathodenstrahlen auf der Platte dieselbe Stelle *f* zum Leuchten. Dienen aber *a* und *b* gleichzeitig als Kathoden, so erhält man zwei getrennte leuchtende Flecke *g* und *h*. Es weichen also die Kathodenstrahlen aus den Positionen *df* und *ef* in die neuen *dg* und *eh* aus einander.

Man darf aus diesen Versuchen nicht folgern, dass die Kathodenstrahlen direkt auf einander wirken. Vielmehr wird sich die Entladung in verschiedener Weise ausbreiten, je nachdem nur die eine oder beide Kathoden znr Verwendung kommen; die Gasmasse befindet sich in beiden Fällen in verschiedenen Zuständen und dementsprechend pflanzen sich sekundär die Kathodenstrahlen in verschiedener Weise fort. (Man sehe analoge Verhältnisse bezüglich der Einwirkung eines Magnets auf die Kathodenstrahlen in dem Abschnitt über die Theorie der Gasentladungen).

Die Kathodenstrahlen können endlich durch beliebige Flächen diffus reflektirt werden[1]). Es ist somit der Ausspruch von HITTORF, dass die Kathodenstrahlen aus ihrer Richtung nicht abgelenkt werden, nicht streng richtig.

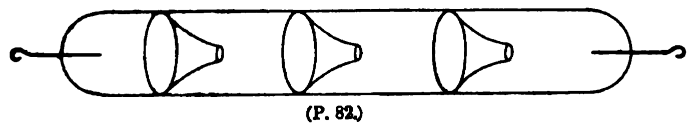
20) Sekundäre Kathoden[2]).

Wenn man eine beliebige Stelle eines Entladungsrohres zur Erde ableitet, so geht von der Innenseite der abgeleiteten Stelle eine sekundäre negative Entladung aus. Um jene Stelle bildet sich ein dunkler Raum, von ihr gehen Kathodenstrahlen aus, welche die gegenüberliegende Glaswand zum Leuchten bringen.

21) Ventilröhren.

a) POGGENDORFF[3]). 30—40 *cm* lange, etwa 3 *cm* weite Glasröhren sind mit möglichst verdünntem Wasserstoff gefüllt. Als Elektroden dienen ein 0·8 *mm* dicker Draht und eine den Querschnitt ausfüllende Scheibe von Aluminium. Wird der Strom einer Elektrisirmaschine durch zwei solche entgegengesetzt liegende Röhren verzweigt, so fliesst er nur durch diejenige, in welcher die Scheibe positive Elektrode ist.

Aehnlich wirken die etwas complicirter gebauten HOLTZ'schen[4]) Ventilröhren.



(P. 82.)

Eine gerade, etwa 60 *cm* lange, 15 *mm* weite Röhre, an deren Enden die Elektroden eingesetzt sind, ist durch eingeschmolzene Glastrichter, die ihre engen Oeffnungen alle nach derselben Seite kehren, in mehrere Abtheilungen getrennt. Als Füllung dient Wasserstoff, die Verdünnung wird so weit als möglich getrieben. Ein solches Rohr bietet dem Strome einen geringeren Widerstand, wenn die Trichterspitzen der positiven Elektrode zugekehrt sind. Wie GOLDSTEIN[5]) gezeigt hat, verhält sich jede Abtheilung eines solchen Ventilrohres wie ein vollständiges Entladungsrohr für sich. Das der Anode zugewandte Ende jedes Theils zeigt

1) WIEDEMANN, WIED. Ann. 10, pag. 236. 1880. GOLDSTEIN, WIED. Ann. 15, pag. 246. 1882.

2) GOLDSTEIN, Berl. Mon. Ber. 1876, pag. 279.

3) POGGENDORFF, POGG. Ann. 134, pag. 29. 1868.

4) HOLTZ, POGG. Ann. 134, pag. 1; 1868.

5) GOLDSTEIN, Berl. Ak. Ber. 1876, pag. 279; WIED. Ann. 11, pag. 836. 1880.

positives Licht, das der Kathode zugewandte Ende negatives Licht. Sind also die Trichterspitzen der Anode zugekehrt, so füllt in jeder Abtheilung die positive Elektrode den ganzen Querschnitt aus, während die negative Elektrode auf die Trichterspitze beschränkt ist. Es lässt sich somit der Vorgang in einer solchen HOLTZ'schen Röhre auf denjenigen in den einfachen POGGENDORFF'schen zurückführen.

Wirkungen der Entladung.

22) Mechanische Wirkungen.

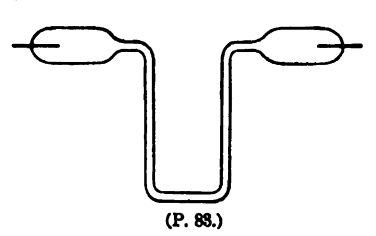
Die negative Elektrode wird zerstäubt. Aluminium widersteht der Zerstäubung am meisten. Durch geeignete Anordnung lassen sich auf diesem Wege dünne Metallschichten auf Glas, Glimmer, Quarz oder dergleichen herstellen, welche zu gewissen optischen Untersuchungen sich ganz besonders eignen. Diese Spiegel sind in passender Dicke durchsichtig und zwar bei Silber blauviolett, bei Gold grün, bei Kupfer schmutzig grün, bei Platin schwärzlich. Solche Spiegel sind hergestellt worden durch WRIGHT[1]), KUNDT[2]), DESSAU[3]), WIENER[4]).

Wärmewirkungen.

23) G. WIEDEMANN[5]) hat zuerst die Erwärmung bestimmt, welche in einem GEISSLER'schen Rohr durch die positive Entladung herbeigeführt wird. Als Elektricitätsquelle diente eine Influenzmaschine. Die Temperaturmessung geschah durch ein Thermoelement, das von aussen an das Rohr angepresst wurde. Das Hauptresultat lässt sich dahin aussprechen: Die in einem bestimmten Gase und in einer bestimmten Zeit producirte Wärmemenge ist der durchgegangenen Elektricitätsmenge proportional und von dem Querschnitt des Rohres unabhängig.

Damit stimmen vollkommen überein die Angaben von NACCARI und BELLATI[6]). Sie haben nur statt der Influenzmaschine ein Induktorium benutzt; die Oeffnungsströme waren allein im Stande, die Gasstrecke zu durchsetzen.

24) E. WIEDEMANN hat die producirten Wärmemengen direkt calorimetrisch gemessen. In seiner ersten Arbeit[7]) war das Entladungsrohr *U* förmig, der mittlere Theil capillar. Der Druck war so gewählt, dass das ganze Rohr continuirlich mit Licht erfüllt war. Das Capillarrohr tauchte in das Calorimeter ein. Den Strom lieferte ein RUHMKORFF'sches Induktorium. Es wurde die Wärmemenge ermittelt, welche einer bestimmten Zahl von Entladungen entspricht und daraus die Wärmemenge berechnet, welche der einzelnen Entladung zugehört. Daraus und aus den Dimensionen des Rohres kann man angenähert die Temperatur des Gases berechnen. E. WIEDEMANN erhielt so Temperaturen, welche 100° nicht erreichten.


(P. 88.)

»Das Leuchten des Gases bei so niedriger Temperatur während des Durchganges der Elektricität beweist, mit Rücksicht auf die mechanische Gastheorie, dass die elektrische Entladung unabhängig von einer Steigerung der lebendigen

---

1) WRIGHT, SILL. J. (3), Bd. 13, pag. 49. 1877.
2) KUNDT, WIED. Ann. 27, pag. 59. 1886.
3) DESSAU, WIED. Ann. 29, pag. 353. 1886.
4) WIENER, WIED. Ann. 31, pag. 629. 1887.
5) G. WIEDEMANN, POGG. Ann. 158, pag. 57. 1876.
6) NOCCARI u. BELLATI, Beibl. 2, pag. 720. 1878.
7) E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 6, pag. 298. 1879.



Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molekeln durch die Temperatur, eine beträchtliche Erhöhung der lebendigen Kraft der oscillatorischen Bewegung der Aetherhüllen hervorruft.«

HASSELBERG[1]) benutzte ein langes Entladungsrohr, in das ein Thermometer eingebracht war. Die Elektroden waren Staniolstreifen, welche aussen aufgeklebt waren. Ein grosses Induktorium war die Stromquelle; nur die Oeffnungsströme kamen zur Anwendung. Die Entladung wurde so lange fortgesetzt, bis das Thermometer einen stationären Zustand angenommen hatte. Die höchste Temperatur, welche beobachtet wurde, betrug 340°, die niedrigste 82°.

Ein Bedenken kann man gegen diese Schlussfolgerung nicht unterdrücken. Die Messung giebt uns die durchschnittliche Temperatursteigerung der gesammten Gasmasse. Nun ist es doch aber denkbar, dass nur ein Theil der Gasmolekeln leitet (im Sinne der Dissociationshypothese nur ein Theil der Molekeln in Ionen zerfallen ist), und dass diesen Theilchen eine viel höhere lebendige Kraft innewohnt, als den übrigen. Wir haben freilich keinen Beweis für eine solche Vermuthung; sie würde aber verständlich machen, warum in einer continuirlichen Glimmentladung die Spannung an den Elektroden die gleiche bleibt, wenn die Stromstärke in weiten Grenzen sich ändert. Man vergleiche eine Betrachtung von HERTZ[2]).

25) Bei späteren Versuchen hat E. WIEDEMANN[3]) die Influenzmaschine angewandt. Das früher benutzte *U* Rohr wurde aufgegeben, weil die störendsten Induktionserscheinungen sich geltend machten. Calorimetrisch konnte die Gesammterwärmung oder die Erwärmung in der Umgebung jeder Elektrode für sich bestimmt werden. Die Versuche, bei denen keine Funkenstrecke eingeschaltet war, führten zu folgenden Ergebnissen:

Geht in derselben Zeit dieselbe Elektricitätsmenge durch Gas verschiedener Dichte, so ist die Gesammterwärmung verschieden; sie nimmt mit abnehmendem Drucke zunächst ab bis zu einem Minimum, um dann wieder zu steigen. Die Erwärmung an der Anode nimmt mit abnehmendem Drucke stetig und stark ab. Die Erwärmung an der Kathode nimmt mit abnehmendem Druck erst ab und dann wieder sehr stark zu.

26) Andere Versuche von E. WIEDEMANN[4]) waren speciell dazu bestimmt, die Erwärmung in den einzelnen Theilen der Entladung zu ermitteln. Ein Thermoelement wurde von aussen an die Glaswand herangebracht, um die Erwärmung der Glasröhre zu messen; letztere ist jedenfalls nahezu proportional der Erwärmung der benachbarten Gasschichten. »Die Wärmeproduktion in der elektrischen Entladung steigt erst langsam von der positiven Elektrode aus, dann schnell, um innerhalb der Glimmlichtstrahlen ein Maximum zu erreichen. Von dort nimmt sie bis zu einem relativen Minimum innerhalb des dunklen Raumes um die Kathode ab, dem aber weit höhere Erwärmungen entsprechen, als im positiven Lichte vorhanden sind. An der Kathode selbst erreicht die Wärmeproduktion sehr hohe Werthe.«

27) Alle bisher erwähnten Versuche über die Wärmeentwickelung in Entladungsröhren sind leider alle mit Influenzmaschine oder Induktorium ausgeführt. Wie schon HITTORF[5]) betont, ist es für unsere Einsicht in den Leitungsvorgang

[1]) HASSELBERG, Beibl. 4, pag. 132. 1880.
[2]) HERTZ, WIED. Ann. 19, pag. 797. 1883.
[3]) E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 10, pag. 202. 1880.
[4]) E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 20, pag. 771. 1883.
[5]) HITTORF, WIED. Ann. 7, pag. 628. 1879.



bei Gasen entschieden wichtig, quantitative Bestimmungen der Wärmemengen und der Lichtstärken auszuführen, welche der continuirliche Strom einer galvanischen Batterie in der Zeiteinheit liefert. HITTORF[1]) hat leider nur wenige orientirende Versuche in dieser Richtung angestellt. Es wäre eine verdienstvolle Arbeit, das BUNSEN'sche Eiscalorimeter zu genauen quantitativen Bestimmungen dieser Art heranzuziehen.

Farbe der Entladung, Spektrum des ausgesandten Lichtes.

28) Bei der Glimmentladung kommen unter normalen Bedingungen nur die Gasschichten zum Leuchten, die Elektroden geben keine Dämpfe aus und participiren daher auch nicht am Leuchtprocess. Von allen Gasen ist der Unterschied in der Farbe des positiven und des negativen Lichtes am prägnantesten bei Luft[2]). Das positive Licht ist rothgelb, das negative blau. Bei den übrigen Gasen ist ein wesentlicher Farbenunterschied zwischen den einzelnen Theilen der Entladung nicht nachweisbar; geringe Schwankungen in der Nuance sind allerdings constatirt.

Die Farbe der Entladung ändert sich erheblich mit dem Gase. Sie ist röthlich für Wasserstoff, kupferroth bei Stickstoff, rosa bei Sauerstoff, weissgrau bei Kohlensäure und Kohlenoxyd, himmelblau bei schwefliger Säure. Die Farbe ändert sich scheinbar mit dem Rohrquerschnitt, ohne dass das Spektrum ein anderes wird. Man erhält je nach den Versuchsbedingungen das Bandenspektrum, das Linienspektrum oder ein aus beiden zusammengesetztes.

Liegt der Druck des Gases über dem kritischen, so treten im Spektrum auch die Metalllinien hervor; ebenso, wenn der Druck so gering ist, dass sehr grosse Spannungen nothwendig sind, um den Widerstand der Gasstrecke zu überwinden.

29) E. WIEDEMANN[3]) hat die Entladungen in Gemischen von Quecksilberdampf oder Natriumdampf mit anderen Gasen untersucht. Als Stromquelle diente ein Induktorium. Während man bei gewöhnlicher Temperatur das Gasspektrum (Wasserstoff oder Stickstoff) erhielt, traten beim Erwärmen die Quecksilber- resp. Natriumlinien hinzu; mit steigender Temperatur wurden sie heller und heller und schliesslich waren sie allein vorhanden, die Gaslinien waren verschwunden. Es scheint also, als ob die Dämpfe von Quecksilber resp. Natrium die Leitung dann allein übernehmen und als ob ein principieller Unterschied zwischen der Leitung in den gewöhnlichen Gasen und in Metalldämpfen bestände.

Einwirkung eines Magnets auf die Entladung.

30) Einwirkung auf das negative Licht. PLÜCKER[4]); aus seinen Versuchen ist kaum etwas Präcisirbares zu entnehmen. Ueber den Einfluss eines Magnets auf die Kathodenstrahlen siehe weiter unten.

31) Ueber den Einfluss von Magneten auf das positive Licht haben gearbeitet: PLÜCKER[5]), WÜLLNER[6]), GOLDSTEIN[7]), E. WIEDEMANN[8]), DE LA RIVE[9]), HIT-

[1]) HITTORF, WIED. Ann. 21, pag. 127. 1884.
[2]) HITTORF, POGG. Ann. 136, pag. 6. 1869.
[3]) E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 5, pag. 517. 1878.
[4]) PLÜCKER, POGG. Ann. 103, pag. 88, 151. 1858.
[5]) PLÜCKER, POGG. Ann. 103, pag. 88, 151. 1858; POGG. Ann. 104, pag. 113, 622. 1858; POGG. Ann. 105, pag. 67. 1858; POGG. Ann. 107, pag. 77. 1859.
[6]) WÜLLNER, POGG. Iubelb., pag. 45. 1874.
[7]) GOLDSTEIN, WIED. Ann. 11, pag. 850. 1880.
[8]) E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 20, pag. 793. 1883.
[9]) DE LA RIVE, POGG. Ann. 104, pag. 129. 1858.



TORF[1]). Auch hier ist es trotz der Sorgfalt, welche diese Forscher auf die Untersuchung dieser mannigfaltigen und complicirten Vorgänge verwandt haben, bisher nicht möglich, sich ein abschliessendes Urtheil zu bilden.

II. Entladungen in verdünnten Gasen unter Benutzung constanter Batterien.

1) Als Stromquelle eignen sich am besten galvanische Batterien, weil der Vorgang sich dann in grösserer Regelmässigkeit abspielt als bei Verwendung von Influenzmaschine und Induktorium. GASSIOT[2]) hat zuerst mit Batterien gearbeitet und zwar theils mit 400 GROVE'schen Elementen, theils mit einer grossen Wasserbatterie von 3250 Elementen. Er fand für die Batterie von 400 Elementen zwei verschiedene Arten der Entladung in Röhren mit verdünnten Gasen. Zuerst bei Stromschluss bildete sich, genau wie bei Induktionsströmen, positives geschichtetes Licht und negatives durch den dunklen Raum davon getrenntes Glimmlicht aus Wir wollen derartige Entladungen kurz als Glimmentladungen bezeichnen. Dann aber tritt von selbst Bogenentladung ein, eine zusammenhängende Lichtmasse verbindet die Elektroden. Im ersten Falle war ferner die Stromstärke gering, im zweiten Falle erheblich grösser. Während die Glimmentladung nachweislich diskontinuirlich war, zeigte die Bogenentladung sich als stetig, soweit die Methode des rotirenden Spiegels als hinreichend empfindlich betrachtet werden darf. Mit der Wasserbatterie von 3250 Elementen erhielt GASSIOT nur diskontinuirliche Glimmentladungen. Erst als das Wasser durch Kochsalzlösung ersetzt wurde, wurden die Entladungen stetig. Genauer sind die Vorgänge erst durch HITTORF[3]) erforscht worden. Anfangs hatte er 400 Chromsäureelemente später bis zu 1600 in Gebrauch. HITTORF war von vornherein überzeugt, dass mit einer Batterie von genügender Spannung und relativ geringem Widerstande auch stetige geschichtete Entladungen sich hervorrufen lassen. Den Beweis dafür hat HITTORF selbst und in noch überzeugenderer Weise HERTZ[4]) beigebracht

2) HITTORF arbeitete zunächst mit dem rotirenden Spiegel. Der Stromkreis bestand aus einer wechselnden Zahl seiner Chromsäureelemente, dem Enladungsrohr und einem Flüssigkeitsrheostaten, gefüllt mit einer Lösung von Jodcadmium in Amylalkohol.

Als Wasserstoff von 8 *mm* Druck das Gasrohr füllte, war die Glimmentladung von 800 Elementen discontinuirlich, wenn ein Widerstand von über 3500000 SIEMENS Einheiten im Rheostaten eingeschaltet war. Die Entladungen folgten einander in umso grösseren Intervallen, je mehr man den Widerstand vergrösserte. Bei Widerständen unterhalb des genannten Grenzwerthes zeigte der Spiegel keine Intermittenz mehr an. Dass GASSIOT bei seiner grossen Wasserbatterie stets discontinuirliche Entladungen erhielt, führt HITTORF auf den ausserordentlich grossen Widerstand solcher Elemente zurück. Dass die gewöhnliche Elektrisirmaschine nur intermittirende Entladungen liefert, versteht sich danach von selbst; sie vermag nicht genug Elektricität zu liefern; es ist dagegen möglich, dass der Versuch mit den grossen neuen TÖPLER'schen Influenzmaschinen gelingt.

Sobald die Entladung stetig ist, erscheint die Zahl und Lage der Schichten im positiven Lichte, sowie die Ausdehnung des dunklen Raums constant. Im Gegensatz dazu ist der dunkle Raum bei discontinuirlicher Entladung bald grösser,

---

[1]) HITTORF, POGG. Ann. 136, pag. 215. 1869.

[2]) GASSIOT, POGG. Ann. 119, pag. 131. 1863. Proc. Roy. Soc. 12, pag. 329. 1863.

[3]) HITTORF, WIED. Ann. 7, pag. 553. 1879.

[4]) HERTZ, WIED. Ann. 19, pag. 782. 1882.

bald kleiner, ja häufig schiesst das positive Licht vorwärts fast bis zur Berührung mit der Kathode.

3) Vollkommener als mit dem rotirenden Spiegel vermochte HITTORF[1]) den Stetigkeitsbeweis zu führen mit einem Condensator, welcher parallel zur Gasstrecke geschaltet war. Der Condensator wird, so lange die Entladung eine intermittirende ist, in rascher Folge geladen und entladen; er giebt gleichzeitig einen Ton, dessen Schwingungszahl mit der Zahl der einzelnen Entladungen per Sekunde übereinstimmt. Sobald die Entladung durch genügende Verringerung des Widerstandes im Rheostaten stetig wurde, blieb der Condensator dauernd geladen, der Ton war verschwunden.

4) HERTZ[2]) hat mehrere Methoden angegeben, um die Continuität einer Glimmentladung zu prüfen; seine Methoden überragen die vorher angeführten durch ihre weit grössere Empfindlichkeit.

Das Gasrohr war 340 *mm* lang und hatte 20 *mm* lichte Weite. Die Kathode war eine Stahlplatte von 18 *mm* Durchmesser, die Anode ein Stahldraht. Als Gas diente Luft von solcher Dichte, dass das blaue Glimmlicht sich etwa 50 bis 60 *mm* weit von der Kathode erstreckte.

Ich führe von den HERTZ'schen Anordnungen nur die empfindlichste an. Die Anode des Gasrohrs war durch einen dicken Metalldraht mit der einen Platte eines KOHLRAUSCH'schen Condensators verbunden, die Kathode mit der andern durch einen sehr dünnen Silberdraht von 80 *mm* Länge. An diesem Draht war eine Vorrichtung angebracht, welche mit Spiegel und Skale äusserst kleine Verlängerungen d. h. Temperaturerhöhungen nachzuweisen erlaubte. Wäre nun die Glimmentladung discontinuirlich gewesen, so hätte durch den Silberdraht eine unauthörliche Folge von Ladungen und Entladungen des Condensators erfolgen müssen, also auch eine Erwärmung des Drahts durch diese Wechselströme. In Wirklichkeit war jedoch nicht die leiseste Drehung des Spiegels nachzuweisen. Schätzungsweise hat HERTZ daraus berechnet, dass in einer Sekunde mindestens 2 Billionen Entladungen erfolgen müssten, wenn eine Discontinuität trotz des negativen Ergebnisses dieser Methode vorhanden sein sollte. Es ist damit wohl zur Genüge dargethan, dass es mit Hilfe geeigneter Versuchsanordnungen gelingt, völlig stetige Glimmentladungen zu erhalten.

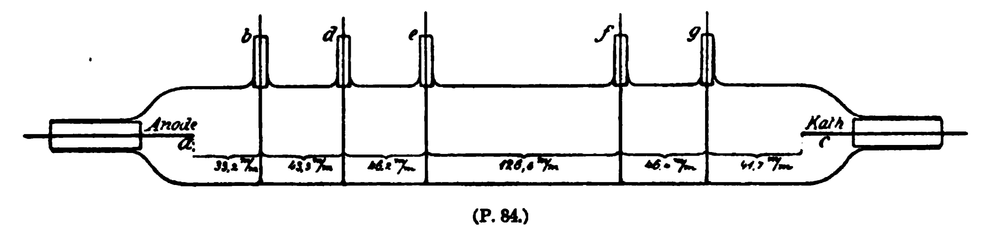
Mit solchen stetigen Entladungen sind nun die im Folgenden des Näheren geschilderten Messungen von HITTORF[3]) und WARBURG[4]) angestellt, weil die Annahme berechtigt ist, dass ein constanter Strom in der Gasstrecke einfachere Gesetzmässigkeiten aufweisen muss, als der discontinuirliche.

5) Nach HITTORF[5]) bedarf es zur Einleitung des continuirlichen Stroms einer erheblich grösseren Potentialdifferenz an den Elektroden als zu seiner Erhaltung. Bei derselben Stromstärke hat man der Gassäule einen bestimmten Widerstand zuzuschreiben, von wie vielen Elementen auch dieser Strom herrühren mag. Dagegen ändert sich das Leitungsvermögen der Gasstrecke wesentlich mit der Stromstärke, und zwar innerhalb des beobachteten Intervalls der Stromstärke nahezu proportional.

---

1) HITTORF, WIED. Ann. 7, pag. 566. 1879.
2) HERTZ, WIED. Ann. 19, pag. 793. 1883.
3) HITTORF, WIED. Ann. 7, pag. 570. 1879; WIED. Ann. 20, pag. 705. 1883.
4) WARBURG, WIED. Ann. 31, pag. 545. 1887; WIED. Ann. 40, pag. 1. 1890.
5) HITTORF, WIED. Ann. 7, pag. 570. 1879.

6) Um die einzelnen Theile der Entladung quantitativ zu verfolgen, hat Hittorf[1]) einen Condensator benutzt. Das Entladungsrohr besass die beiden Hauptelektroden *a* und *c*, die Sonden-Elektroden *b*, *d*, *e*, *f*, *g*. Länge 437 *mm*, Durchmesser 55 *mm*.



(P. 84.)

Um die Spannung zwischen zwei beliebigen unter diesen 7 Elektroden zu messen, wurden die Belegungen des Condensators mit ihnen verbunden und seine Ladung mit einem ballistischen Galvanometer gemessen. Der Condensator bestand aus 19 Ebonitplatten von 0·6 *mm* Dicke, 60 × 40 *cm* Fläche zwischen Stanniolbelegungen; er widerstand selbst der Potentialdifferenz von 2400 Elementen. Die Zurückführung der beobachteten Potentialdifferenzen auf absolutes Maass wurde in bekannter Weise vorgenommen, indem man den Condensator mit einem Normaldaniell lud. Die Ströme sind mit Hilfe des Silbervoltameters auf Ampère reducirt.

7) Der positive Theil der Glimmentladung.

Diese genaueren Versuche sind mit Stickstoff ausgeführt, nicht wie die in No. 5 erwähnten in Wasserstoff, weil letzterer in höherem Maasse von den Elektroden occludirt wird als Stickstoff. Durch Aenderung der Elementenzahl und des Widerstandes der schon einmal genannten Jodcadmiumlösung konnten stetige Ströme erzeugt werden, deren Stärke im Verhältnis 1:46 sich änderte. Einer der Versuche sei ausführlich wiedergegeben.

Spannkraft 0·6 *mm* Stickstoff.

Nummer des Versuchs	1	2	3	4	5	6	7	8
Zahl der Elemente	500	500	500	600	700	800	900	1000
Mittlerer Strom $i\,10^6$ Ampère	244	814	1282	3175	5190	7000	8790	11190
Erster Ausschlag des ballistischen Galvanometers durch die Spannung zwischen:								
a, *c*	133	132	133·5	141·5	150	157	165	173
a, *b*	22	22·5	22	21·5	21	21	21	21
b, *d*	14	13	13	12	12·5	12	12	12·25
d, *e*	13	13	13	14	14	13·5	12	12·5
a, *e*	52	50	49	47	47	47	47	47
f, *g*	—	2·25	3	4	3·75	4	3·25	3

Bei Versuch 1 reichte das positive Licht bis *f*, das Glimmlicht hatte eine Länge von 1·5 *cm*. Bei den grösseren Stromstärken endigte das positive Licht vor *f*. In Versuch 2 war das Glimmlicht 6 *cm* lang; von Versuch 3 an war die ganze Kathode damit bedeckt. Auch die Dicke des Glimmlichtes wuchs. Bei Versuch 7 und 8 reichte das Glimmlicht bis an die Glaswand.

8) Die Resultate der Messungen von Hittorf lassen sich kurz folgendermaassen zusammenfassen. Die Potentialdifferenzen der verschiedenen Strecken des positiven Lichtes sind von der Stromstärke unabhängig. Die Strecken *bd* und *de* (s. obige Figur) von fast gleicher Länge haben auch nahezu gleiche

[1]) Hittorf, Wied. Ann. 20, pag. 712. 1883.

Potentialdifferenz. Die kürzere Strecke *ab* dagegen, welche die Anode enthält, besitzt ein grösseres Potentialgefälle. Endlich *f* und *g* liegen im dunklen Raum; hier ist das Gefälle bei gleicher Länge 3—4 Mal so gross, als in den leuchtenden Theilen *bd* oder *de*. Das Leitungsvermögen der positiven Gasstrecke nimmt proportional der Stromstärke zu, so lange die Gasdichte ungeändert bleibt. Da das Gesammtgefälle *ac* mit wachsendem Strom wächst, muss das Gefälle im Glimmlicht mit dem Strom sich ändern. Mit abnehmender Gasdichte nimmt das Gefälle im positiven Theile der Entladung ab, aber langsamer als die Dichte. Die ganze Potentialdifferenz der Elektroden wächst mit der Dichte, so dass also in stark verdünnten Gasen der Hauptwiderstand in der Umgebung der Kathode liegt.

9) Das negative Glimmlicht in Gasen von geringer Dichte.[1])

Bei demselben Drucke dehnt sich das negative Glimmlicht mit wachsender Stromstärke über eine stetig wachsende Fläche der Kathode aus. So lange das möglich ist, bleibt die Dicke des Glimmlichtes constant, ebenso das Gefälle zwischen Anode und Kathode. Sobald aber die ganze Kathode mit Glimmlicht bedeckt ist, verbreitert sich dasselbe und das Gesammtgefälle steigt, aber nicht dem Strome proportional.

Mit wachsender Verdünnung wächst das Gefälle rasch und erreicht zuletzt ausserordentlich grosse Werthe. Der grösste Theil des Gefälles liegt in der Nähe der Kathode; in den Schichten des Glimmlichtes ist auch die Wärmeentwickelung am stärksten.

10) Quantitative Versuche über das Glimmlicht hat WARBURG[2]) in ausgedehntem Maasse angestellt. Die stetigen Ströme wurden gewonnen mit einer Batterie von 1000 kleinen Akkumulatoren. Das Entladungsrohr war ähnlich dem von HITTORF benutzten, besass Hauptelektroden und seitliche Sonden. WARBURG nennt das Gefälle zwischen der Kathode und einem Punkte der Grenze des Glimmlichtes »Kathodengefälle«. Er nennt es normal, so lange die Kathode noch nicht ganz mit Glimmlicht bedeckt ist. Dieses normale Gefälle hat er ausschliesslich untersucht und zwar in Wasserstoff und Stickstoff. Dasselbe hatte in schwach feuchtem Stickstoff einen bestimmten Werth (260 Volt), in trockenem Stickstoff war es erheblich grösser und wuchs zudem mit steigender Dauer des Glimmstromes an (bis 410 Volt). Wie sich nachträglich herausgestellt hat, sind Spuren von Sauerstoff von wesentlichem Einfluss gewesen. Durch eine sinnreiche Methode, bezüglich welcher auf das Original verwiesen werden muss, gelang es schliesslich WARBURG, den Sauerstoff völlig zu entfernen. Es ergab sich danach definitiv das Kathodengefälle in Stickstoff für Elektroden aus Platin zu 232, aus Magnesium zu 207 Volt, in Wasserstoff für Elektroden aus Platin etwa 300 Volt, aus Magnesium 168. Das Kathodengefälle scheint vom Druck nahezu unabhängig zu sein. In Quecksilberdampf ist es von derselben Grössenordnung wie in Stickstoff und Wasserstoff.

11) Das Glimmlicht bei höheren Drucken.

Bei höheren Drucken[3]) bedeckt das Glimmlicht nicht mehr die ganze Länge der Kathode; auch seine Dicke ist wesentlich reducirt. Gleichzeitig steigt die Temperatur der Kathode Z. B. in Stickstoff von 17·6 *mm* Druck war die Dicke des Glimmlichtes in einem bestimmten Rohr nur noch 1 *mm*; die Kathode, ein Platindraht von 1·6 *mm* Durchmesser, wurde zunächst intensiv gelbglühend, nach kurzer Zeit an dem der Anode zugekehrten Ende weissglühend und schliesslich

[1]) HITTORF, WIED. Ann. 20, pag. 743. 1883.
[2]) WARBURG, WIED. Ann. 31, pag. 545. 1887; WIED. Ann. 40, pag. 1. 1887.
[3]) HITTORF, WIED. Ann. 21, pag. 101. 1884.



schmolz die Spitze ab. Mit diesem Augenblick verschwand das blaue Glimmlicht vollkommen an diesem heissesten Theile der Kathode und blieb als schwach leuchtende Hülle nur an den entfernteren Theilen derselben.

Um noch höhere Drucke benutzen zu können, wurde ein 4 *mm* dicker Platindraht, eine Iridiumdraht und Kohlenstäbchen als Kathoden verwandt. Bei 53 *mm* Druck Stickstoff erhielt man mit Iridiumelektroden durch 600 Elemente einen Strom von 2 Ampère in der Schliessung, das Gefälle an den Elektroden sank auf kleine Werthe herab; das Ende der Anode wurde heisser, wie das der Kathode (genau wie im Lichtbogen); Glimmentladung und Bogenlicht lassen sich stetig in einander überführen.

12) In der vorigen No. sahen wir, dass bei Benutzung höherer Drucke die Temperatur der Kathode stieg; gleichzeitig wurde das Gefälle zwischen den Elektroden geringer, der Strom stärker. Es lag daher nahe, zu untersuchen, ob man in verdünnten Gasen die Glimmentladung durch wenige Elemente einleiten kann, wenn man auf irgend eine Weise die Kathode stark erhitzt. HITTORF hat[1]) zuerst die Richtigkeit dieser Annahme bewiesen. In einem der von ihm verwandten Apparate diente als Kathode ein Kohlenstab, der durch einen Strom zur Weissgluth erhitzt werden konnte. Die Anode war 4 *cm* davon entfernt. Bei der höchsten Verdünnung, welche man erreichen konnte (es wurde wieder neues Gas aus der Kohle frei), waren 10 Chromsäureelemente ausreichend, um dauernd Strom durch das Gas zu schicken.

Bei 14—16 *cm* Elektrodendistanz gaben 40 Elemente einen stetigen Strom, nachdem die Entladung durch einen Funken eingeleitet war; breit geschichtetes intensiv blaues Licht füllte das Intervall zwischen den Elektroden. Verlangt man keine leuchtende Entladung, so genügt eine noch kleinere Zahl von Elementen. So erhielt HITTORF durch ein Element bei 6 *cm* Elektrodenabstand und starker Weissgluth der Kohlenkathode einen Strom, der das Galvanometer um 65 Skalentheile ablenkte.

Solche stetigen Ströme ohne Lichtentwickelung werden durch kleine elektromotorische Kräfte auch bei grösseren Dichten erhalten, aber der Einfluss des Erhitzens der Kathode ist geringer; Temperatursteigerung der Anode selbst auf Weissgluth ist völlig einflusslos. Kurz darauf ist GOLDSTEIN[2]) zu demselben Resultat gekommen, angeregt durch eine Bemerkung in der HITTORF'schen Arbeit in POGG. Jubelband. Als neu ist nur die Angabe zu bezeichnen, dass der Versuch mit Platinkathode nicht stets gelingt, dass besonders nach mehrmaliger Ausführung des Versuchs das Platin oft bis zum Schmelzen erhitzt werden kann, ohne dass es die frühere Wirksamkeit entwickelt.

Auch WARBURG[3]) hat beobachtet, dass bei fortgesetztem Glühen der Platinkathode die Abnahme des Kathodengefälles durch das Glühen in abnehmender Stärke und schliesslich gar nicht mehr auftrat. Die Erscheinung tritt dagegen wieder hervor, sobald man den durch das Glühen erweichten Draht mittelst Drahtzuges härtet. Daraus geht hervor, dass die hohe Temperatur allein das Phänomen nicht bestimmt, sondern dass die physikalische Natur der Kathode in Betracht gezogen werden muss.

---

[1]) HITTORF, WIED. Ann. 21, pag. 133. 1884.

[2]) GOLDSTEIN, WIED. Ann. 24, pag. 79. 1885; Sitz. Ber. Berl. Ak. 1884;.

[3]) WARBURG, WIED., Ann. 31, pag. 592. 1887.



III. Das elektrische Leitungsvermögen erhitzter Gase und Dämpfe.

1) Bereits im Jahre 1853 behauptete E. Becquerel[1]), dass bei höherer Temperatur gasförmige Körper die Elektricität bereits bei Anwendung kleiner elektromotorischer Kräfte leiten. Ein Platinrohr ohne Naht von 65 *cm* Länge und 1 *cm* innerem Durchmesser ragte aus einem Ofen weit hervor. Die Enden blieben kalt, selbst wenn das mittlere Stück des Rohres auf helle Rothgluth gebracht wurde. Das Rohr war so starkwandig, dass es auch dann evacuirt werden konnte, ohne sich zu deformiren. Die Axe des Rohres durchsetzte ein Platindrath, der in geeigneter Weise so gespannt wurde, dass bei keiner Temperatur eine Berührung zwischen Draht und Rohr möglich war. Durch Korkstopfen konnte das Rohr abgesperrt werden; durch Glasrören konnten beliebige Gase eingeführt werden.

Ein oder mehrere galvanische Elemente, ein Flüssigkeitsrheostat, ein Spiegelgalvanometer mit 24000 Windungen waren hinter einander verbunden; die freien Enden communicirten mit Platinrohr resp. Platindrath. Bei Rothgluth giebt das Galvanometer einen Ausschlag; nach der Substitutionsmethode wurde bestimmt, welche Länge des Flüssigkeitsrheostaten der Gasstrecke äquivalent war.

Mit wachsender Temperatur und steigender Verdünnung nahm der Widerstand des Gases rasch ab. Bei normalem Druck ist die Galvanometerablenkung *ceteris paribus* grösser, wenn das Rohr negativ, der Draht positiv ist, als im andern Fall. Je weiter man evacuirt, um so mehr verwischt sich dieser Unterschied. Beide Stromrichtungen sind ferner gleichwerthig, wenn man als Elektroden zwei gleiche, in einem auf Rothgluth gebrachten Porzellanrohr befindliche, vor gegenseitiger Berührung gesicherte Platindrähte benutzt. Der Verfasser hat leider nicht untersucht, ob das Galvanometer auch dann Ausschlag anzeigt, wenn das stromgebende Element ausgeschaltet wird.

Alle untersuchten Gase, Luft, H, CO_2, O, Cl, N leiten in hohen Temperaturen. Die quantitativen Angaben des Verfassers über die Abhängigkeit des scheinbaren Widerstandes von der elektromotorischen Kraft und der Stromstärke, über die relative Leitungsfähigkeit der verschiedenen Gase scheinen uns wenig zuverlässig, weil es unmöglich war, die Temperatur im Ofen auch nur annähernd constant zu erhalten.

2) In direktem Widerspruch mit diesen Angaben von Becquerel steht der folgende von Grove[2]) angestellte Versuch. Ein Glasrohr war an den beiden Enden durch Korke verschlossen; je zwei durch sie eingeführte dicke Kupferstäbe waren im Innern des Rohres durch dünne, 0·5 *mm* von einander abstehende Platindrähte verbunden. Für vollkommene Isolation beider Drähte war gesorgt. Auch wenn die Drähte durch die Ströme von zwei kräftigen Batterien in lebhaftes Glühen versetzt wurden, ging doch zwischen ihnen kein merklicher Strom von der grossen Batterie von Gassiot hindurch. Das negative Resultat erklärt sich vermuthlich durch die ungenügende Temperatursteigerung der Luft zwischen beiden Drähten.

3) Um die Entscheidung herbeizuführen, hat Blondlot[3]) Versuche nach einer neuen Methode ausgeführt. Die Schliessung enthielt ein Daniell'sches Element, ein Capillarelektrometer und eine Unterbrechungsstelle. Letztere bestand aus der 2—3 *mm* dicken Luftschicht zwischen 2 parallelen verticalen, kreis-

---

1) E. Becquerel, Ann. de chim. et de phys. (3) 39, pag. 355. 1853.

2) Grove, Athenäum 1853, pag. 1134; Inst. 1854, pag. 35.

3) Blondlot, Compt. rend. 92, pag. 870. 1881.



förmigen Platinblechen von 3 *cm* Durchmesser. Sobald mit Hilfe eines Gebläses die Bleche auf Rothgluth gebracht waren, wurde zuerst die Flamme, dann der am Elektrometer befindliche Kurzschluss entfernt. Sofort verschwand der Meniskus aus dem Gesichtsfeld, ein Beweis, dass ein elektrischer Strom durch das Capillarelektrometer hindurchging.

Es ist leider aus der kurzen Mittheilung in den Comptes Rendus nicht mit Sicherheit zu ersehen; ob BLONDLOT durch Abänderung der Versuchsanordnung sich überzeugt hat, dass die Elektrisirung der Platinbleche beim Contakt mit der Luft (s. w. u.) keinen Einfluss auf das Resultat ausgeübt hat. Das ist nicht selbstverständlich, weil es unmöglich ist, beide Bleche auf den gleichen Glühzustand zu bringen. Spätere genauere Versuche[1]) nach einer ähnlichen Versuchsanordnung wurden bei ziemlich constanter Temperatur ausgeführt. Es ergab sich, dass bei Rothgluth bereits eine elektromotorische Kraft von 0·001 Volt einen Strom durch das Gas schickt. Ferner wächst die Stromstärke *ceteris paribus* schneller als die erregende elektromotorische Kraft.

4) J. J. THOMSON[2]) hat in neuester Zeit ausführliche Versuche über die Leitungsfähigkeit erhitzter Gase angestellt. Die Hauptschwierigkeit, die Elektroden von einander zu isoliren, wurde auf verschiedene Weise überwunden; da es kein Material giebt, das in höheren Temperaturen genügend isolirt, wurden die Stellen, wo die Elektroden befestigt waren, vollkommen kalt erhalten. Der obere Theil der Elektroden war zu dem Zwecke in vertikale Glasröhren gesteckt, welche lange angeschmolzene horizontale Röhren besassen. Diese letzteren erst waren in Ebonitstücken befestigt, welche so weit von der Heizstelle entfernt waren, dass sie kalt blieben und völlig isolirten, auch wenn die zwischen den Elektroden befindliche Gasmasse stundenlang den höchsten Temperaturen ausgesetzt ward.

Gase oder Dämpfe von nicht metallischen Substanzen wurden in einem unten geschlossenen Platinrohr von 18 *cm* Länge und 2·5 *cm* Durchmesser erhitzt. Das Platinrohr wurde mit Asbest umwickelt, in ein Schutzrohr aus Eisen eingeschoben und in einen Muffelofen eingelegt. Metalle wurden zum Verdampfen gebracht in einem Schmelztiegel, der durch Knallgas auf Weissgluth gebracht werden konnte. Zuweilen befanden sich die Elektroden an beiden Enden eines beiderseits offenen Platinrohrs, das durch den Strom einer grossen Akkumulatorenbatterie weissglühend gemacht wurde.

Die Beobachtungsmethode war genau dieselbe wie bei BECQUEREL. Eine grosse Batterie von DANIELL-Elementen, ein Galvanometer von 4000 Ohm Widerstand, ein Commutator und die Gasstrecke waren hinter einander geschaltet.

Resultate: Sehr gering ist das Leitungsvermögen bei Luft und Stickstoff. Dagegen leiten in Dampfform relativ gut Jodwasserstoff, Jod, Brom, Kochsalz, Salzsäure, Salmiak, Chlorkalium. Von diesen gut leitenden Dämpfen dissociirt J und NH_4Cl, wie bekannt, in hohen Temperaturen. THOMSON weist nach, dass auch JH, JK, HCl, NaCl bei Weissgluth sich zersetzen.

Aber nicht jedes Gas, das dissociirt, ist ein guter Leiter; (Ammoniak und Wasserdampf leiten schlecht).

Von den Metalldämpfen leiten nicht oder schlechter als Luft die Dämpfe von Hg, Sn, Tl. Am besten leiten die Dämpfe von Kalium und Natrium; weniger gut, aber doch viel besser als Luft die Dämpfe von Cd, Bi, Pb, Al, Mg, Zn, Ag.

---

[1]) BLONDLOT, Compt. rend. 104, pag. 283. 1887.

[2]) J. J. THOMSON, Phil. Mag. (5) 29, pag. 358, 441. 1890.



Damit ein Gas leitet, müssen unbedingt die Elektroden glühen; hohe Temperatur des Gases bei kalten Elektroden genügt nicht. In der Anordnung, wo die Elektroden senkrecht über einander in der Axe des weissglühenden Platinrohrs liegen, ist der Strom stärker, wenn die untere Elektrode negativ ist. Mir scheint hier, wie bei einem grossen Theil der Versuche von BECQUEREL, die Temperaturverschiedenheit der Elektroden von entscheidender Bedeutung zu sein.

5) Ueber die Leitung des Quecksilberdampfes waren bereits vor THOMSON Versuche angestellt worden.

HERWIG[1]) erhitzte ein mit Quecksilber gefülltes Glasrohr an einer Stelle so stark, dass der Dampf das flüssige Metall dauernd in zwei Theile trennte. Von einer Säule von 2—4 GROVE-Elementen wurde der eine Theil direkt, der andere durch ein Galvanometer mit je einer der Quecksilbersäulen verbunden. HERWIG schloss aus der beobachteten Galvanometerablenkung, dass Quecksilberdampf bereits in relativ niedrigen Temperaturen leitet. HITTORF[2]) wies jedoch darauf hin, dass die Leitung in dem heissen Glase die Ursache des Galvanometerausschlags sein kann. Er gab eine einwandsfreie Versuchsanordnung an und fand, wie THOMSON nach ihm, das Ergebniss negativ.

IV. Elektricitätsleitung der Flammen.

1) Wie andere heisse Gase (s. o.) leiten auch die Flammengase. Führt man zwei Platinstreifen in gleicher Höhe und gleich tief in eine Flamme ein und verbindet man sie mit einer galvanischen Säule und einem Galvanometer zu einer Schliessung, so tritt eine Ablenkung des Galvanometers ein. Der Ausschlag ist am grössten, wenn die Elektroden dicht unter der Spitze des Flammenkegels liegen; selbst wenn die Platinstreifen in der heissen, über dem eigentlichen Flammenkegel liegenden Luftschicht sich befinden, ist ein freilich schwächerer Strom vorhanden. Je heisser die Flammen sind, um so besser leiten sie. HOPPE[3]) hat darüber einige quantitative Messungen angestellt.

2) Besonders gut leiten Flammen, in welche Kalisalze gebracht werden. Natriumsalze sind von geringerem Einfluss; die Salze der übrigen Metalle verändern den Flammenwiderstand nur wenig. Am meisten verringert den Widerstand unter den Kaliumsalzen das Kaliumhydroxyd; dann folgen der Reihe nach FK, KO_3N, K_2O_3C, K_2SO_4, K_3PO_4. Erheblich schlechter leiten KCl, KBr, KJ. Auch bei den Natriumsalzen leiten die Sauerstoffsalze besser als die Haloidsalze[4]).

3) Das in die Leitung eingeschaltete Galvanometer zeigt denselben Ausschlag, wie verschieden auch der Abstand der Elektroden von einander sein mag, wenn nur die Kathode ihren Ort behauptet. Erst wenn die Anode aus dem heissem Flammenkegel in die kalte Umgebung versetzt wird, nimmt die Stromstärke ab. Der Hauptwiderstand liegt also in der Umgebung der Kathode. Für den Fall niederen Drucks haben wir das Gleiche bei der Glimmentladung kennen gelernt. Der folgende, von HITTORF[5]) angegebene Versuch veranschaulicht dies Verhalten in besonders auffälliger Weise. In der isolirt aufgestellten Bunsenflamme befinden sich vertikal über einander zwei Platinösen, die untere etwas oberhalb der Spitze des inneren blauen Kegels, die obere in den höheren Theilen der

[1]) HERWIG, POGG. Ann. 151, pag. 350. 1874; WIED. Ann. 9, pag. 77. 1880.
[2]) HITTORF, WIED. Ann. 7, pag. 593. 1879.
[3]) HOPPE, WIED. Ann. 2, pag. 83. 1877.
[4]) HITTORF, POGG. Ann. 136, pag. 224. 1869.
[5]) HITTORF, POGG. Jubelb. pag. 430. 1874.



leuchtenden Flammengase. Mit 20 Elementen erhielt man 2·2 Skalentheile Ausschlag am Spiegelgalvanometer, wenn beide Platinösen leer waren. Wurde der obere Drath mit einer Perle von kohlensaurem Kalium gefüllt, so war der Ausschlag abermals 2·2 Skalentheile, wenn der obere Drath Anode, dagegen 280 bis 320 Theilstriche, falls er Kathode war.

Das Leitungsvermögen der verschiedenen gefärbten Flammen genau zu ermitteln, hat HITTORF nicht unternommen, weil es ihm nicht gelang, Flammen herzustellen, welche in allen ihren Theilen und auf längere Zeit constante Mengen der zu untersuchenden Dämpfe enthalten.

4) WIEDEMANN[1]) und EBERT haben die Untersuchungen HITTORF's zu vervollständigen sich bemüht. Nach einer von EBERT[2]) angegebenen Methode gelang es ihnen, homogen gefärbte Flammen herzustellen. Dieselben wurden dadurch erhalten, dass man Lösungen der betreffenden Metallsalze in dem Luftstrome zerstäubte, der zur Speisung des Bunsenbrenners dienen sollte. Durch Verwendung von Lösungen verschiedener Concentration konnte man die Dampfmenge in der Flamme variiren.

Als Stromquelle diente entweder eine Influenzmaschine oder eine Akkumulatorenbatterie von 500 Elementen; von der Verwendung niedrigerer Spannungen wurde abgesehen, weil bei diesen die als »Flammenströme« (s. nächstes Kapitel) bezeichneten ausserordentlich mannigfaltigen elektromotorischen Kräfte eine schwer zu berücksichtigende Fehlerquelle bilden. Die Elektroden waren Platindrähte, welche an einem Ende zu Kugeln von 2 *mm* Durchmesser zusammengeschmolzen waren. Ein Paraffincommutator erlaubte, die Stromrichtung zu wechseln. Wurde die hochgespannte Elektricität der Influenzmaschine den in gleicher Höhe und an identischen Stellen des Flammenmantels befindlichen Elektroden zugeführt, so war die Entladung von einem lebhaften Rauschen begleitet. Die Einführung von Metalldämpfen in die Flamme ändert den Charakter der Entladung wesentlich ab, wie man am besten an einem eingeschalteten Telephon beobachten kann.

Die verschiedenen Metalldämpfe wirken sehr ungleich, wie nach den Erfahrungen von HITTORF zu erwarten war. Besonders gross ist der Einfluss des Kaliums; das Telephon schweigt vollkommen. Cäsium wirkt ähnlich, dagegen Natrium, Li, Sr, Ba, Ca erheblich schwächer, der Ton verschwindet nie ganz. Wie schon HITTORF zeigte, ist die Wirkung des Dampfes nur an der Kathode vorhanden. Benutzung von Elektroden aus Cu, Fe, Messing, Graphit gab die gleichen Resultate. Der Ort der Anode ist völlig gleichgiltig; dagegen ist die Wirkung des Dampfes am intensivsten, wenn die Kathode den heissesten Theil der Flamme einnimmt.

Bei Verwendung der Akkumulatorenbatterie wird zur Strommessung ein Galvanometer von geringer Empfindlichkeit benutzt. Wurden bei einer reinen Flamme successive immer höhere Spannungen durch sprungweise Vermehrung der Elementenzahl angewandt, so waren die Ausschläge klein und wuchsen auch bei der maximalen Spannung von 500 Akkumulatoren nur auf wenige Millimeter an. Wird die Flamme durch ein Metallsalz homogen gefärbt, so ist bei Spannungen unter einer gewissen Grenze der Strom klein und wächst mit der Spannung langsam. Steigt die elektromotorische Kraft über einen gewissen Werth, so bildet sich ein Lichtbogen, der mit grosser Gewalt die Flamme durchschlägt und die

1) WIEDEMANN und EBERT, WIED. 35, pag. 237. 1888.
2) EBERT, WIED. Ann. 32, pag. 345. 1887.



Elektroden verbrennt. In Kaliumdampf gaben schon 200 Elemente den Lichtbogen.

Aehnliche Versuche hatte erheblich früher HITTORF[1]) angestellt. Wenn zwei Platinelektroden in demselben horizontalen Querschnitt einer mit Kalium geschwängerten Bunsenflamme in 3—4 *mm* Abstand sich befanden, genügten 200 Chromsäureelemente, um den Bogen zu bilden. 300 Elemente gaben einen Bogen von 4—5 *cm*. Bei Benutzung von Kohlenelektroden waren bei 4 *mm* Abstand 80 Elemente ausreichend.

Der Uebergang in die Bogenentladung ist ein jäher. Kurz vorher ist der Galvanometerausschlag klein; in dem Moment, wo der Bogen entsteht, schlägt der Magnet völlig herum. Der Bogen erlischt bald wieder, der Magnet kehrt nahezu in die Ruhelage zurück. Dieser Uebergang der einen Entladungsform in die andere kehrt in unregelmässigen Intervallen wieder. Elektroden aus Fe, Al, Messing, Hg, Graphit und Retortenkohle gaben auch hier analoge Resultate, wie Platin.

Bei Silberelektroden kam kein Lichtbogen zu Stande, wohl aber eine unter Zischen übergehende Funkenentladung. Von den quantitativen Resultaten führe ich eine Versuchsreihe mit Kaliumdampf an. A bedeutet die Zahl der benutzten Akkumulatoren, B den Galvanometerausschlag. Je nachdem die eine oder die andere Elektrode Kathode war, erhielt man durch die Indices 1 resp. 2 charakterisirte Werthe.

A	B_1	B_2
100	1·8	0·0
200	2·0	0·0
300	2·0	1·0
400	2·8	2·0
500	3·5	2·5

Die Ausschläge B_1 B_2 sind sehr klein und durchaus nicht gleich, sondern unterscheiden sich um Beträge von ihrer eigenen Grössenordnung. Die von den Verfassern erstrebte Genauigkeit wurde somit nicht erreicht.

Ausser Kalium wurden untersucht die Dämpfe von Mg, Na, Ba, Ca, Sr.

Magnesium wirkt ähnlich intensiv wie Kalium, Natrium erheblich schwächer. Ganz abweichend verhalten sich Ba, Ca, Sr; die Galvanometerausschläge werden durch ihre Dämpte viel grösser als bei den Alkalimetallen; kein Lichtbogen bildet sich, sondern die Elektricität strömt aus der Kathode in die Flamme aus. Das Endergebniss fassen E. WIEDEMANN und EBERT in die Sätze zusammen: Der Vorgang des Elektricitätsüberganges in den Flammen ist nicht als eine Leitung anzusehen, sondern trägt völlig den Charakter der disruptiven Gasentladungen. Die Anwesenheit von Metalldämpfen setzt die zum Uebergange nöthige Spannung an den Elektroden bedeutend herab.

Mir scheint, dass das in der Arbeit enthaltene Beobachtungsmaterial die Allgemeingiltigkeit dieser Sätze nicht beweisen kann. Es ist von den Verfassern nachgewiesen worden, dass für die hochgespannte Elektricität der Influenzmaschine die Entladung discontinuirlich ist, wenn die Flamme gewisse Metalldämpfe enthält; der Beweis ist nicht geliefert für den Kaliumdampf. Diese Versuche mit der Influenzmaschine sind von vornherein nicht sicher, weil hier möglicherweise genau wie bei der Glimmentladung (siehe ein früheres Kapitel) der Grund der Discontinuität in der ungenügenden Elektricitätszufuhr seitens der Strom-

[1]) HITTORF, POGG. Jubelb. pag. 430. 1874.



quelle liegen kann. Viel mehr Gewicht ist auf die Versuche mit der Akkumulatorenbatterie zu legen. Hier ist für mässige Spannungen eine disruptive Entladung weder für die reine Flamme, noch für die mit Metalldampf durchsetzte bewiesen. Dass bei höheren Spannungen Bogenentladung eintritt, spricht nicht gegen einen continuirlichen Strom bei niederen Spannungen; genau so geht auch die continuirliche Glimmentladung unter geeigneten Bedingungen in die Bogenentladung über. Dass die Bogenentladung, nachdem sie eingetreten ist, nicht andauert, liegt wesentlich daran, dass die benutzten Akkumulatoren in Folge ihrer kleinen Capacität nicht die dazu nöthige Elektricität zu liefern vermögen. Endlich kann das Schwanken des Galvanometerausschlags durch die Strömungen in den Flammen bedingt sein.

5) Die Stromstärke ist der elektromotorischen Kraft der Säule nicht proportional. Unter denselben Verhältnissen erhielt Hittorf[1]) durch ein Element 4° Ausschlag an der Bussole, durch 24 Elemente nur 11·5°.

6) Die von einer elektrisirten Flamme aufsteigenden Gase führen Elektricität mit sich fort. Brennen z. B. in einem Zimmer isolirte, irgendwie geladene Gasbrenner, so zeigt sich nach einiger Zeit die Luft im ganzen Zimmer geladen.

Giese[2]) hat die Vorgänge in den Flammengasen genauer untersucht. Nur einige der Grundversuche können hier Erwähnung finden. Ein isolirter Bunsen-scher Brenner ist durch den Boden eines isolirt aufgestellten 30·5 *cm* weiten Metallgehäuses geführt, welches oben durch Drahtgazedeckel verschlossen werden kann. Ein isolirter Draht oder ein isolirtes Netz kann über dem Gehäuse angebracht werden, so dass es von den Flammengasen bestrichen wird. Die von Draht oder Netz aufgenommene Elektricität wird mit einem Elektrometer gemessen.

a) Wenn das Gehäuse (ohne den Gazedeckel) mit dem positiven Pol einer Säule von Leclanché-Elementen verbunden wurde, der andere Pol und der Brenner an Erde gelegt, so zeigte das Elektrometer eine negative Ladung an.

b) Wurde derselbe Versuch mit Gazedeckel ausgeführt, so entstand ein schwacher Ausschlag; die Elektrisirung war aber jetzt gleichnamig mit der des Gehäuses.

c) Wurde im letzten Versuch der Brenner isolirt, so war der Ausschlag wieder gleichnamig, aber viel stärker.

d) Wenn das Gehäuse mit dem Gazedeckel an Erde lag, der Brenner aber geladen wurde, zeigte das Elektrometer gleichnamige, ziemlich starke Elektrisirung.

Der letzte Versuch beweist, dass ein Theil der geladenen Verbrennungsgase ungehindert den Gasedeckel zu durchsetzen vermag.

Giese hat weiter gezeigt, dass in den meisten Fällen der Elektrometerausschlag langsamer wächst, als die elektromotorische Kraft der benutzten Stromquelle; als Ursache betrachtet er eine Verminderung des Leitungsvermögens durch den Strom selbst. Bei einer gewissen Anordnung findet dagegen das Ansteigen der Elektrometerablenkung rascher statt als das der elektromotorischen Kraft.

Eine vollständige Erklärung dieser ausserordentlich verwickelten Vorgänge ist zunächst kaum zu erhoffen.

7) Leiter, welche in der Nähe einer elektrisirten Flamme so aufgestellt werden, dass sie vom Strom der Verbrennungsgase nicht getroffen werden können,

[1]) Hittorf, Pogg. Ann. 136, pag. 229. 1869.

[2]) Giese, Wied. Ann. 17, pag. 1, 236, 519. 1882; Wied. Ann. 38, pag. 403. 1889



laden sich trotzdem in erheblichem Betrage mit der Elektricität der Flamme[1]). Die ruhende Luft in der Umgebung der Flamme wird also leitend.

8) Unipolare Leitung der Flammen.

Die erste einschlägige Beobachtung rührt von ERMAN[2]) her. Die beiden Pole einer grösseren galvanischen Säule sind mit gewöhnlichen Goldblattelektroskopen verbunden. Berührt man einen oder beide Pole mit isolirten Weingeistlampen, so bleibt die Divergenz der Goldblättchen an beiden Elektroskopen ungeändert. Wird dagegen die aus Metall construirte Lampe zur Erde abgeleitet, so fallen die Goldblättchen des Elektroskops zusammen, sobald die Flamme den betreffenden Batteriepol berührt; gleichzeitig wird der Ausschlag des zweiten Elektroskops dadurch nahezu verdoppelt. Werden aber die Leitungsdrähte beider Pole gleichzeitig in dieselbe abgeleitete Flamme getaucht, so fallen die Goldblättchen am positiven Pol fast momentan zusammen, während die Divergenz am negativen Pol auf den Maximalwerth steigt. Man bezeichnet deshalb die Weingeistflamme als positiv unipolar. Genau das gleiche Verhalten zeigen die Flammen von Naphta, fetten und ätherischen Oelen, Wachs, Talg, Wasserstoff. Nach ERMAN sollte die Flamme des brennenden Schwefels unwirksam sein, diejenige von Phosphor sogar negativ unipolar. HITTORF[3]) hat später nachgewiesen, dass ERMAN sich getäuscht hat; auch die Flammen von Schwefel und Phosphor sind positiv unipolar. Der Schwefel resp. Phosphor befand sich in einem eisernen Tiegel mit gut schliessendem Deckel. Der beim Erhitzen gebildete Dampf entwich durch eine im Deckel angebrachte Bohrung. Das Innere der Flammen ist relativ kalt, nur der schmale Saum, wo die Verbrennung des Dampfes sich vollzieht, ist heiss. In die Flamme tauchten die Poldrähte einer Batterie von 400 Chromsäureelementen; zwei gleiche Goldblattelektroskope waren mit ihnen verbunden. Die Divergenz änderte sich kaum, wenn ein dritter, abgeleiteter Draht in die Flamme gebracht wurde. Sobald aber durch genügende Luftzufuhr dafür Sorge getragen wurde, dass die Verbrennung auch im Innern vor sich ging, wurde die Temperatur erheblich gesteigert, die Blättchen des mit dem positiven Pol verbundenen Elektroskops fielen zusammen.

ELSTER und GEITEL[4]) geben an, dass die Luftschicht, welche eine rothglühende Kugel umgiebt, negativ unipolar sei.

Die Erklärung der unipolaren Leitung finden HITTORF und HANKEL[5]) in dem oben erwähnten grossen Widerstand in der Umgebung der Kathode. Wie HANKEL zeigte, nimmt dieser Widerstand mit wachsender Kathodenfläche also abnehmender Stromdichte ab. Wie BRAUN[6]) nachgewiesen hat, ist es aber nicht möglich, den Widerstand der Flamme als eine Summe von zwei Theilen darzustellen, von denen der erste vom Strom unabhängig ist, der zweite der Stromdichte proportional. HANKEL betrachtet das Kathodenhinderniss als einen Uebergangswiderstand.

HITTORF schliesst sich HANKEL's Ansicht an, weil er eine Polarisation an den Elektroden nicht nachzuweisen vermochte. Der Strom von 400 Chromsäureelementen floss durch ein Galvanometer und die Flamme. Mit Hilfe eines mechanischen Unterbrechers konnte der Strom in der Flammenstrecke allein in

---

1) RIESS, POGG. Ann. 61, pag. 554. 1844.

2) ERMAN, GILB. Ann. 11, pag. 150. 1802; Bd. 22, pag. 14. 1806.

3) HITTORF, POGG. Jubelb. pag. 435. 1874.

4) ELSTER u. GEITEL, WIED. Ann. 26, pag. 1. 1885.

5) HANKEL, POGG. Ann. 108, pag. 461. 1859.

6) BRAUN, POGG. Ann. 154, pag. 481. 1875.



rascher Folge seine Richtung wechseln. Der Galvanometerausschlag war dann derselbe, wie bei gleichgerichtetem Strom, nicht grösser. Dem Schlusse, den HITTORF aus diesem Versuche zieht, Fehlen einer Polarisation, kann man nur bedingt zustimmen. Einmal müsste dann der Galvanometerausschlag kleiner sein, weil der Strom nur in regelmässigen Intervallen den maximalen Werth erreichen würde, dazwischen aber, wenn auch nur eine im Vergleiche zur Periode kurze Zeit lang zu Null absinkt. Zweitens ist es denkbar, dass die Polarisation so rasch entsteht und vergeht, dass sie bei jeder Stromumkehr durch den Unterbrecher ihren vollen Werth erreicht (im Gegensatz zur Polarisation in Elektrolyten).

V. Ueber die Elektricität der Flamme. Die Elektricitätserregung beim Contacte von Gasen und glühenden Körpern.

1) Durch eine Reihe der mannigfaltigsten Versuche ist nachgewiesen worden, dass Flammen die Quelle elektromotorischer Kräfte bilden können. Alle nennenswerthen Arbeiten, welche sich die Untersuchung dieser Flammenelektricität zum Ziel genommen haben, sind unten citirt. Es ist dagegen unmöglich, an dieser Stelle jene Versuche ausführlicher zu schildern; ich begnüge mich damit, einige der Grundversuche anzuführen. Es ist dieses Verfahren um so mehr am Platze als die Beobachtungen verschiedener Forscher sich mehrfach direkt widersprechen. Wir dürfen nicht behaupten, dass die complicirten Vorgänge uns vollkommen verständlich sind.

VOLTA, Philos. Transactions 1782; RIESS, Elektricitätslehre Bd. 2, pag. 957.
BECQUEREL, Ann. de chim. et de phys. Bd. 27, pag. 14. 1824; POGG. Ann. 2, pag. 202. 1824.
POUILLET, Ann. de chim. et de phys. Bd. 35, pag. 401. 1827; POGG. Ann. 11, pag. 417. 1827.
BECQUEREL, POGG. Ann. 11, pag. 437. 1827.
HENRICI, POGG. Ann. 79, pag. 476. 1850.
ANDREWS, Phil. Mag. (3) 9, pag. 176. 1836; POGG. 43, pag. 310. 1838.
HANKEL, POGG. Ann. 81, pag. 213. 1850; 108, pag. 146. 1859.
BUFF, Ann. der Chemie und Pharmacie 80, pag. 1. 1851; 90, pag. 1. 1854.
GROVE, Phil. Mag. (4) 7, pag. 47. 1854; 8, pag. 403. 1854.
MATTEUCCI, Phil. Mag. (4) 8, pag. 309. 1854.
BRAUN, POGG. Ann. 154, pag. 481. 1875; WIED. Ann. 3, pag. 436. 1878.
HERWIG, WIED. Ann. 1, pag. 516. 1877.
HOLTZ, CARL's Repertorium 17, pag. 269. 1881.
KOLLERT, WIED. Ann. 21, pag. 244. 1884; 22, pag. 456. 1884.
ELSTER und GEITEL, WIED. Ann. 16, pag. 193. 1882; 22, pag. 123. 1884.

2) a) Giesst man Alkohol in eine isolirte Kupferschale und entzündet ihn, so wird die Schale positiv elektrisch (BECQUEREL).

b) Die untere Platte eines VOLTA'schen Condensators liegt an Erde; die obere trägt einen mit Wasser gefüllten Napf aus Holz oder Porzellan. Die Oberfläche des Napfes leitet in Folge der Wasserhaut. Ein Platinstreifen ist quer über den Napf gelegt, so dass das eine Ende überragt; sobald dieses mit einer Spirituslampe, Wasserstoffflamme, Löthrohrflamme auf Rothgluth gebracht wird, wird der Streifen negativ, bei niedrigerer Temperatur positiv. In beiden Fällen erhält die Flamme die entgegengesetzte Elektricität. Bringt man in die Flamme zwei Metallstücke gleicher Art, aber verschiedener Dicke, so ist zwischen ihnen eine Potenzialdifferenz nachweisbar (BECQUEREL).

c) Ein Kohlenstab ist senkrecht unter einer Messingplatte aufgestellt in 6—8 *cm* Entfernung. Die Messingplatte steht in Verbindung mit der einen Platte eines Condensators. Wird die Kohle abgeleitet und an der Spitze entzündet, so

zeigt der Condensator + Elektricität an. Wird der Kohlenstab selbst auf die Condensatorplatte gestellt, entzündet und durch Zuführung frischer Luft die Verbrennung unterhalten, so wird der Condensator negativ geladen (Pouillet).

d) Ein Platindraht, der an seinem unteren Ende zu einer Spirale geformt ist, communicirt mit der einen Condensatorplatte. Wird eine Wasserstoffflamme von unten der Spirale genähert etwa auf ein Centimeter Abstand, so erhält man positive Ladung. Ist dagegen die Spirale von geringem Durchmesser, und wird sie vollständig in das Innere der Flamme eingesenkt, so ist die Ladung negativ (Pouillet).

e) Zwei gleiche Platindrähte werden in eine Flamme eingeführt. Der eine berührt die Flamme eben, der zweite ist tief ins Innere geschoben. Ein eingeschaltetes Galvanometer zeigt einen Strom, der vom zweiten Draht in die Flamme austritt. Schiebt man zwei Drähte von verschiedener Dicke gleich tief ein, so geht der Strom von der dickeren Elektrode in die Flamme über. In beiden Fällen ist der Draht rothglühend, aus dem der Strom zur Flamme übergeht, der andere Draht ist dagegen im ersten Falle relativ kalt, im zweiten Falle weissglühend (Henrici).

f) Wird eine isolirte Spirituslampe mit einer Condensatorplatte, ein in der Lampe befindliches isolirtes Platinblech mit der zweiten Condensatorplatte verbunden, so erhält man mit der Stellung des Bleches wechselnde Ausschläge. Man erhält elektromotorische Kräfte, welche ein Daniell übersteigen können (Hankel).

g) Zwei Platindrähte sind im Winkel gebogen. Die horizontalen Schenkel sind auf Glasplatten befestigt; die beiden anderen Schenkel können durch Verschiebung der Platten mit allen ihren Punkten gleichzeitig in die Flamme eingeschoben werden. Befinden sich beide Drähte ausserhalb der Flamme oder beide im blauen Saum oder beide im inneren dunklen Kern, aber immer so, dass der eine Draht heisser wird als der andere, so geht stets ein Strom vom wärmeren Draht zum kälteren. Wird sodann der eine Draht dem äusseren Flammenrand genähert, der andere ganz in den dunklen Kern gebracht, so geht der Strom von innen nach aussen. Der Strom behält diese Richtung bei, wenn man nun den ersten Draht bis an die Grenze des blauen Saumes einschiebt. Der Draht kommt dabei auf helle Rothgluth, während der innere Draht nur schwach glüht. Lässt man aber den äusseren Draht tiefer und tiefer eindringen, bis er bei fortdauernd heller Gluth den leuchtenden Theil der Flamme erreicht, so kehrt der Strom seine Richtung um (Buff).

3) Die hier angeführten und eine Menge ähnlicher Versuche sind auf verschiedene Weise erklärt worden. Nach dem Vorschlag von Braun bezeichnet man alle jene elektromotorischen Erregungen schlechthin als Flammenströme.

Die Ursache derselben kann man vermuthen:

a) im Verbrennungsprocess als solchem (Pouillet),

b) darin, dass die verschiedenen Schichten der Flamme die von ihnen umspielten Elektroden durch Contakt verschieden erregen (»Contaktströme« nach Braun),

c) in einer thermoelektrischen Differenz der Elektroden (»Thermostrom« nach Braun),

d) in der Reibung der Flammengase gegen eingesenkte Elektroden (Henrici).

4) Buff hatte die Behauptung ausgesprochen, dass die beiden letzten Ursachen gleichzeitig im Flammenstrom thätig sind, dass dagegen eine Elektricitätserregung durch den Verbrennungsprocess selbst unwahrscheinlich ist. Elster

und GEITEL[1]) haben die Richtigkeit dieser Sätze durch ausführliche Untersuchungen geprüft.

Ihre Ansicht hat nach mehrfachen Modificationen eine von den früheren erheblich abweichende Form angenommen. Sie halten eine Elektricitätserregung durch den Verbrennungsprocess als solchen für ausgeschlossen, ebenso durch Thermoströme. Sie erblicken die Ursache der Flammenströme bei gewissen Anordnungen des Versuchs in der Reibung der Flammengase an den Elektroden. (Beispiel: Lässt man eine Gasflamme aus einem glühenden Platinrohre brennen, so ist die gesammte Flamme, was für Elektroden man auch in ihre Nähe bringen oder in sie einführen mag, stets positiv).

Die Elektricitätserregung in Flammen, in welche glühende Drähte eintauchen, wird aus der Beobachtung (siehe nächsten Paragraphen) erklärt, dass glühende, feste Körper in Berührung mit heissen Gasen negativ elektrisch werden. Um diesem Gedankengange auch die Flammenströme in isolirten leuchtenden Flammen, in welche keine glühenden Drähte tauchen, einzufügen, wird den weissglühenden Kohlentheilchen die Rolle der erregenden festen Körper zuertheilt. Vollkommen unbewiesen ist endlich die Hypothese, dass Gase im Contakt mit glühenden Gasen positiv elektrisch werden. Sie erscheint *ad hoc* gemacht, um aus dem oben erwähnten Princip auch die elektromotorischen Kräfte in isolirten, ohne jedes Metall construirten nicht leuchtenden Flammen zu erschliessen. Es ist danach wohl der Ausspruch gerechtfertigt, dass die schwierige Frage der Flammenelektricität bisher keine völlig genügende Lösung gefunden hat.

5) Elektricitätserregung durch Contakt von Gasen mit glühenden Körpern.

Die Resultate der von ELSTER und GEITEL[2]) in dieser Frage angestellten Experimentaluntersuchungen sind in Folgendem kurz zusammengefasst.

Isolirte Leiter laden sich elektrisch in der Nähe eines glühenden Körpers. Diese Elektrisirung wird durch die Gasmasse vermittelt. Die Erscheinung tritt auf sowohl bei normalem Drucke, wie auch in verdünnten Gasen. Der isolirte Leiter wird im Allgemeinen positiv. In Wasserstoff wird er positiv, so lange der glühende Körper schwach roth leuchtet; bei heller Gelbgluth ist das Vorzeichen umgekehrt. In Luft und Kohlensäure liegt das Maximum der Elektricitätsentwickelung bei heller Gelbgluth. Bei langanhaltendem Glühen tritt unter bestimmten Versuchsbedingungen in einem hohen Vacuum von selbst allmählich negative Erregung auf. Quecksilberdampf scheint nicht elektromotorisch zu wirken. Im magnetischen Felde nimmt im Allgemeinen die positive Elektrisirung zu, die negative ab.

VI. Die Funkenentladung und ihre Gesetze.

1) Zwischen zwei räumlich getrennten Elektroden gehen in mehr oder minder regelmässigen Intervallen Funken über, sobald die Gasdichte oberhalb einer gewissen Grenze liegt und hinreichende Elektricitätsmengen von hoher Spannung von der Stromquelle geliefert werden. Die Elektroden selbst werden durch die Funken zerstäubt; im Spectrum der Gasstrecke sind die den Elektroden

---

[1]) ELSTER und GEITEL, WIED. Ann. 16, pag. 193. 1882; 19, pag. 588. 1883; 31, pag. 109. 1887; 37, pag. 315. 1889.

[2]) ELSTER und GEITEL, WIED. Ann. 16, pag. 209. 1882; 19, pag. 588. 1883; 26, pag. 1. 1885; 31, pag. 109. 1887; 37, pag. 315. 1889; Wien. Ber. 97, pag. 1175. 1888.

angehörigen Linien zu beobachten. Die Funkenentladung ist um so energischer, die mitgerissenen Theilchen der Elektroden leuchten um so heller, je grösser die verfügbare Elektricitätsmenge ist. Um sehr intensive Funken zu erhalten thut man deshalb gut, eine Leydener Batterie parallel zur Funkenstrecke zu schalten. (Anwendung bei den Ladeflaschen einer Influenzmaschine) Platten und Kugelelektroden eignen sich für Funkenentladungen am besten; doch erhält man auch zwischen einer Kugel und einer Spitze Funken, wenn bei jeder Entladung eine erhebliche Elektricitätsmenge zur Verfügung steht, also unter Benutzung von Leydener Flaschen. Neben dem Funken können auch gleichzeitig oder kurz darauf die gewöhnlichen Formen der Gasentladung auftreten. Grosse Funken sind in eigenthümlicher Weise verzweigt.

2) Begriff der Schlagweite. Funkenmikrometer.

Unter Schlagweite versteht man den Abstand gegebener Elektroden, bei welchem der Funken einer Batterie von bestimmter Oberfläche und bestimmter Ladung eben übergeht. Die Bestimmung der Schlagweite geschieht mit Hilfe des Funkenmikrometers. Die RIESS'sche [1]) Form desselben besitzt einen Messingfuss mit mikrometrisch verschiebbarem Schlitten. Auf Fuss und Schlitten stehen je ein vertikaler, sorgfältig lackirter Glasstab mit den Fassungen für die Elektroden. Als solche können nach Wahl, Kugeln, Platten, Spitzen dienen; saubere Politur und Staubfreiheit ist nothwendig.

3) Beziehung zwischen Schlagweite und Entladungspotential.

Wir wollen als Entladungspotential die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden bezeichnen, welche bei bestimmtem Elektrodenabstand zur Funkenbildung nöthig ist. Entladungspotential und Funkenlänge stehen in gegenseitiger Abhängigkeit. Dieselbe wurde zuerst untersucht durch SMITH und FERGUSSON auf Veranlassung von W. THOMSON [2]). Zwischen den Platten eines Luftcondensators, von denen die eine ganz schwach convex war, gingen die Funken über; die Potentialdifferenz der Platten wurde mit einem THOMSON'schen Elektrometer bestimmt.

Resultat: Die Potantialdifferenz wächst langsamer als die Funkenlänge.

Genauere Versuche hat BAILLE [3]) ausgeführt mit einem absoluten Elektrometer. Geht die Entladung zwischen Kugeln von 1 *mm* Durchmesser vor sich, von denen die eine an Erde liegt, so ist bei gleicher Funkenstrecke das Entladungspotential das gleiche, mag die isolirte Kugel positiv oder negativ sein; es wächst gleichmässig mit wachsender Schlagweite, so lange keine Büschel-Entladungen neben den Funkenentladungen hergehen. Folgen die Funken rasch auf einander, so erhält man zu kleine Werthe des Entladungspotentials. BAILLE lässt deshalb die Influenzmaschine Condensatoren von grosser Capacität laden und schaltet die Funkenstrecke dazu parallel, so dass die Potentialdifferenz V an den Kugeln langsam steigt. Bei Verwendung einer schwach gekrümmten und einer ebenen Platte als Elektroden fand BAILLE zwischen V und der Funkenlänge δ die Relation $V^2 = a\delta + b\delta^2$ als den Beobachtungen conform.

4) Funkenentladung bei höherem Druck.

WOLF [4]) hat disruptive Entladungen in Gasen von höherem Druck untersucht. Als Elektroden dienten Kugeln von 5 *cm* Radius; von Gasen wurden benutzt

---

1) RIESS, Reibungselektr. 1, pag. 325.
2) W. THOMSON, Phil. Mag. (4) 20, pag. 316. 1860.
3) BAILLE, Ann. de chim. et de phys. (5) 25, pag. 486. 1882.
4) WOLF, WIED. Ann. 37, pag. 306. 1889.



Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlensäure. Den Quotienten $\frac{V}{\delta}$ von Entladungspotential und Funkenlänge betrachtet WOLF als Maass für den Widerstand gegen die Funkenentladung. Für Drucke zwischen 1 und 5 Atmosphären ist bei Luft, O, N, CO_2 das Potential V dem Druck proportional, bei H sogar zwischen 1 und 9 Atmosphären.

5) Funkenentladungen des Induktoriums.

Zwischen den mit den Enden der sekundären Spirale verbundenen Elektroden gehen in den meisten Fällen nur die dem Oeffnungsstrom entsprechenden Funken über, weil er erheblich grössere elektromotorische Kraft besitzt als der Schliessungsstrom. Ein in die Funkenbahn eingeschaltetes Wasser-Voltameter wird daher ganz ähnlich polarisirt wie durch einen constanten, mit dem Oeffnungsstrom gleichgerichteten Strom.

6) Oeffnungsfunken haben verschiedene Färbung je nach den Metallen, zwischen denen sie übergehen. Kupferdrähte geben grünliche, Zinkstäbe bläuliche Oeffnungsfunken. Bei Eisenelektroden sprühen die Funken intensiv. Sie sind besonders kräftig und stark grün gefärbt, wenn die Unterbrechung zwischen Quecksilber und Quecksilber geschieht.

VII. Der Lichtbogen.

1) Entstehung und äussere Erscheinung des Lichtbogens.

Stehen einander bei gewöhnlicher Temperatur zwei metallische Leiter in einem Abstande von einigen Millimetern gegenüber und werden beide Leiter auf verschiedenes Potential gebracht durch Verbindung mit den Polen einer Stromquelle, so kann im Allgemeinen diese Potentialdifferenz sich nicht durch die Luftschicht zwischen den Elektroden ausgleichen. Erst wenn die elektromotorische Kraft der Stromquelle sehr gross wird, tritt der »Schliessungsfunken« auf. So erhielt GASSIOT[1]) mit Hülfe einer Säule von 3250 Elementen Cu | H_2O | Zn bei einem Elektrodenabstand von 0·25 bis 0·51 *mm* eine continuirliche Reihe von Funken. Die Säule HITTORF's[2]) von 400 Chromsäureelementen gab bei einem Abstande von 0·056 *mm* Schliessungsfunken.

Stellt man dagegen zunächst Contakt zwischen den Leitern her, so dass also der elektrische Strom zu Stande kommt, und entfernt man sie dann von einander, so tritt ein Funke schon bei geringen elektromotorischen Kräften auf, der »Oeffnungsfunken«. Mit dem Oeffnungsfunken hört aber im Allgemeinen auch der Uebergang der Elektricität zwischen beiden Elektroden auf. Nur wenn einmal der Abstand der Leiter an der Unterbrechungsstelle richtig gewählt wird und wenn zweitens die Elektricität den Elektroden rasch und in grosser Menge zugeführt wird, tritt eine dauernde elektrische Strömung ein, der Lichtbogen.

Ein solcher Lichtbogen lässt sich mit den verschiedenartigsten Elektroden herstellen. Da aber bisher genauere Untersuchungen nur mit zugespitzten Kohlenelektroden ausgeführt worden sind, soll für die erste Orientirung das Aussehen des Kohlenlichtbogens charakterisirt werden.

2) Als Stromquelle wollen wir eine Säule von 40 BUNSEN'schen Elementen oder eine Gleichstromdynamomaschine von mindestens 50 Volts Klemmspannung voraussetzen. Wir wollen die Kohle, welche mit dem positiven Pol der Stromquelle in Verbindung steht, die positive, die zweite Kohle die negative nennen.

1) GASSIOT, Phil. Mag. 25, pag. 290. 1844.

2) HITTORF, POGG. Jubelb., pag. 440. 1874.

Wir bringen zunächst beide Kohlen zur Berührung; an der Contaktstelle ist der Widerstand gross. Nach dem Gesetz von JOULE wird eine lokale Wärmeproduktion eintreten, welche die Berührungsstelle zum Glühen bringt. Werden nunmehr die Kohlen von einander entfernt, so dass ein Luftraum von einigen Millimetern sie trennt, so zeigt sich zwischen ihnen eine flammenartige, hin- und herwogende Lichtgarbe von intensivem Glanze. Bis zu einem gewissen Maasse wächst sie an Umfang und Lichtfülle mit wachsendem Abstand der Kohlen, um aber zu erlöschen, sobald die Bogenlänge einen bestimmten Werth übersteigt.

Das blendende Licht, das vom Lichtbogen ausstrahlt, macht es dem unbewaffneten Auge unmöglich, die Einzelheiten an den Kohlen und dem Bogen anzuschauen. Man entwirft daher am besten mit einer achromatischen Linse das Bild des Bogens auf einen weissen Schirm. Man sieht dann, dass das intensivste Licht nicht vom Lichtbogen kommt, sondern von den Elektroden. Die positive Kohle verliert bald ihre Spitze und erhält schliesslich eine kraterförmige Höhlung. Die negative Kohle bleibt spitz oder erhält bei unrichtiger Bogenlänge einen kleinen Hut. Zum Theil rührt dieser davon her, dass kleine intensiv glühende Theilchen von der positiven zur negativen Kohle übergehen. Auch von der negativen Kohle lösen sich Theilchen ab, wenngleich in geringerem Maasse. Der grössere Theil davon nimmt seinen Weg zur positiven Elektrode, der Rest zerstreut sich in den umgebenden Raum. Sind die Kohlenstäbe homogen, d. h. unterscheiden sich ihre verschiedenen Theile nicht von einander, sind sie ferner möglichst frei von mineralischen Verunreinigungen, so ist der Lichtbogen ruhig. Ist jedoch die Zusammensetzung der Kohlen eine ungleichmässige, so sieht man den Bogen bald an dieser, bald an jener Stelle übergehen, das Licht ist unruhig, flackert hin und her. Es ist daher von hoher Wichtigkeit, gute Kohlen zu verwenden. DAVY[1]), der zuerst den Lichtbogen hergestellt und untersucht hat, benutzte Stäbchen von Holzkohle; in Folge ihres grossen Leitungswiderstandes wurden sie sehr heiss in ihrer ganzen Ausdehnung, nicht bloss in der Umgebung des Bogens. Dieser Umstand in Gemeinschaft mit ihrem lockeren Gefüge bedingte sehr schnellen Abbrand. FOUCAULT[2]) formte deshalb die Elektroden aus der Kohle, welche sich bei der Gasbereitung in den Retorten absetzt. Sie ist sehr dicht und fest, zerbricht nicht leicht, ist ein besserer Leiter als Holzkohle und erhitzt sich somit viel weniger; sie brennt langsam ab. In neuerer Zeit hat das technische Bedürfniss dahin geführt, die Kohlen für Bogenlicht in besonders sorgfältiger Weise herzustellen; nähere Mittheilungen darüber liegen ausserhalb des Rahmens dieses Werkes.

Bei der näheren Betrachtung des Bogens sieht man im Innern einen stark leuchtenden bläulichen Kern, umgeben von einer fast dunkel erscheinenden Schicht. Diese wird ihrerseits von einer grünlichen Aureole umschlossen. Blendet man das Licht ab, welches von den weissglühenden Elektroden herrührt, so erkennt man, dass der Lichtbogen relativ grosse Ausdehnung hat.

3) Temperatur im Lichtbogen.

Die positive Kohle ist weit heisser, als die negative. Das Ende der positiven Kohle glüht intensiv weiss; sogar in beträchtlicher Entfernung vom Bogen leuchtet sie noch in kräftiger Rothgluth. Die negative Kohle ist nur an ihrer Spitze weissglühend. Man hat mehrfach versucht, die Temperatur des Lichtbogens resp. der Elektroden zu bestimmen. Alle diese Bestimmungen von E. BECQUEREL[3]),

[1]) DAVY, Phil. Transact. 2, pag. 487. 1821.

[2]) FOUCAULT, Mondes 11, pag. 620. 1866.

[3]) E. BECQUEREL, Ann. de chim. et de phys. (3) 68, pag. 139. 1863.



Dewar[1]), Rossetti[2]) sind nicht einwandsfrei; sie beruhen auf der Messung der Lichtstärke oder der Wärmestrahlung. Da aber die Beziehung zwischen diesen Grössen und der Temperatur durch empirische, nur in relativ niederen Temperaturen geprüfte Formeln ausgedrückt ist, muss nothwendigerweise durch die Anwendung dieser Relationen auf weit höhere Temperaturen eine uncontrolirbare Unsicherheit entstehen. Es ist deshalb nicht überraschend, wenn die Resultate der genannten Beobachter weit auseinander gehen. Becquerel giebt die mittlere Temperatur von Bogen und Kohlenspitzen zu höchstens 2100° an, Rossetti findet als Minimaltemperatur 2500° resp. 3900° für die äussersten Spitzen von negativer resp. positiver Kohle. Dewar endlich berechnet die Temperatur des Bogens zu 6000°. Jedenfalls liegt die Temperatur des Bogens über der Schmelztemperatur des Platins. Es kann hier nur kurz darauf hingewiesen werden, dass man jetzt in der Technik Gebrauch von den hohen Hitzegraden des Bogenlichtes macht, um Aluminium rein oder mit Eisen oder Kupfer legirt aus Korund [Verfahren von Cowles[3])] oder reinem, besonders hergestellten Thonerdehydrat [Verfahren von Héroult[4])] zu reduciren.

4) Wir sahen, dass man zunächst Contakt zwischen den Kohlen herstellen muss, um den Lichtbogen zu erzeugen. Wie Herschel[5]) gezeigt hat, kann man indessen auch von vornherein die Kohlen in einen Abstand von 2—3 Millimetern bringen und die Lichtbogenbildung durch den kräftigen Funken einer Leydener Flasche einleiten.

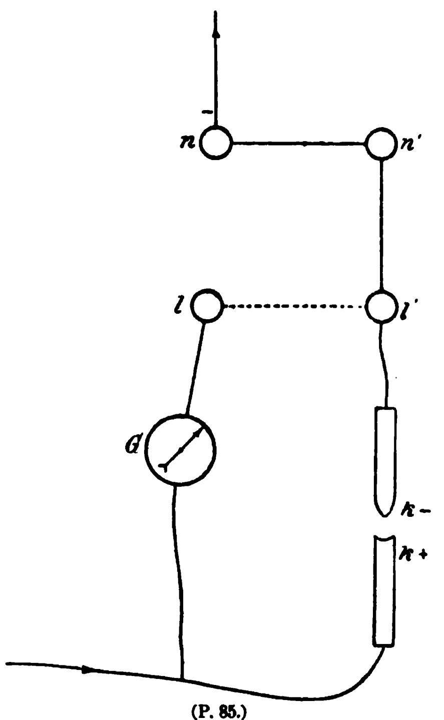
Im Lichtbogen wird die Ueberführung der positiven Elektricität von der Anode zur Kathode von der Materie zwischen den Elektroden ausgeführt; ob diese Leistung den Gastheilchen oder den von den Elektroden abgeschleuderten Partikeln eigenthümlich ist, bleibe an dieser Stelle unerörtert. Jedenfalls lässt sich beweisen, dass diese Fähigkeit, Elektricität zu transportiren, der Materie des Lichtbogens auf kurze Zeit erhalten bleibt auch nach der Unterbrechung des Bogens.[6]) Dauert die Unterbrechung nur $\frac{1}{20}$—$\frac{1}{25}$ Sekunde, so tritt bei erneuter Schliessung der Strombahn der Bogen wieder hervor, selbst bei einem Kohlenabstand von 3 *mm*. Aus diesem Grunde erhält man auch einen dauernden Lichtbogen, wenn man zu seiner Speisung Wechselstrom von genügend hoher Spannung wählt[7]). Selbstverständlich sind in diesem Falle beide Elektroden gleichwerthig; sie brennen in gleichem Maasse ab und bleiben beide spitz. Solche Wechselstrombogenlichter finden in der Praxis ebenso wohl Verwendung, wie die Gleichstrombogenlichter. In jedem Falle muss durch einen geeigneten Mechanismus, dessen Regulirung dem Strome selbst obliegt, dafür Sorge getragen werden, dass die Kohlen, in dem Maasse, als sie abbrennen, einander genähert werden. Ausführliches über diese Bogenlampen gehört nicht hierher.

5) Damit überhaupt ein Lichtbogen zwischen Kohlenelektroden möglich ist, muss nach Versuchen von Edlund[8]) die elektromotorische Kraft der Stromquelle einen bestimmten Minimalwerth überschreiten. Mit weniger als 25 Bunsen'schen Elementen hinter einander gelang es nie einen deutlichen Bogen zu erhalten

1) Dewar, Proc. Roy. Soc. 30, pag. 85. 1880.
2) Rossetti, Atti del Ist. Ven. (5) pag. 5. 1879. Beibl. 3, pag. 821. 1879.
3) Erhard, Elektr. Zeitschrift Bd. 10, pag. 236. 1889.
4) Erhard, Elektr. Zeitschr. Bd. 10, pag. 262. 1889.
5) Herschel, Pogg. Ann. 49, pag. 122. 1840.
6) Wiedemann, El. Bd. 4, pag. 833.
7) Jamin und Roger, Compt. rend. 66, pag. 37. 1868; s. Wied., El. Bd. 4, pag. 834.
8) Edlund, Pogg. Ann. 133, pag. 353. 1868.

(direkte Berührung der Kohlen darf nicht vorhanden sein). Mit 25 Elementen aber gelang der Versuch zuweilen. Ausserdem muss für jede Spannung ein gewisses Minimum von Stromstärke vorhanden sein, damit ein Bogen entstehen kann. Je grösser die verwandte elektromotorische Kraft ist, um so weiter lassen sich die Kohlen von einander entfernen, ohne dass der Bogen verlischt. Mit einer elektromotorischen Kraft von 100 Volt kann man leicht Lichtbogen von mehr als 1 *cm* Länge erzielen. DAVY[1]) erhielt mit 2000 Elementen einen Bogen von 100 *mm*.

6) Die supponirte elektromotorische Gegenkraft im Lichtbogen. Versuche, sie direkt nachzuweisen.



(P. 85.)

Wie in No. 5 erwähnt wird, lässt sich ein Lichtbogen zwischen Kohlenelektroden nur erzeugen, wenn die elektromotorische Kraft der Stromquelle einen Betrag von rund 40 Volt überschreitet. Die Analogie, welche zwischen dieser Thatsache und der Erfahrung besteht, dass zur Wasserzersetzung mindestens 3 DANIELL'sche Elemente in Hintereinanderschaltung nöthig sind, hat EDLUND auf den Gedanken gebracht, auch im Lichtbogen eine der Polarisation entsprechende Gegenkraft anzunehmen. Die Versuchsanordnung, welche er benutzt hat, die Richtigkeit seiner Annahme zu prüfen, war die folgende: $nn'll'$ sind 4 Quecksilbernäpfe; $n'l'$ sind dauernd metallisch verbunden. n ist mit dem negativen, l durch das Galvanometer G hindurch mit dem positiven Pol der Stromquelle verbunden. $K+$ und $K-$ sind positive resp. negative Kohle des Lichtbogens. Eine Wippe verbindet anfangs die Näpfe n und n' mit einander; durch ein fallendes Gewicht konnte stets in der gleichen Zeit von etwa $\frac{1}{80}$ Sekunde die Verbindung nn' unterbrochen und statt dessen die Verbindung ll' hergestellt werden.

Wäre nun im Lichtbogen ein Polarisationszustand vorhanden, der auch kurze Zeit nach der Unterbrechung des Hauptstromes noch fortbesteht, so müsste er einen Ausschlag von bestimmtem Sinne an einem Galvanometer geben, dessen Drahtenden unmittelbar nach dem Oeffnen des Hauptstromes mit beiden Kohlen in Verbindung gesetzt werden.

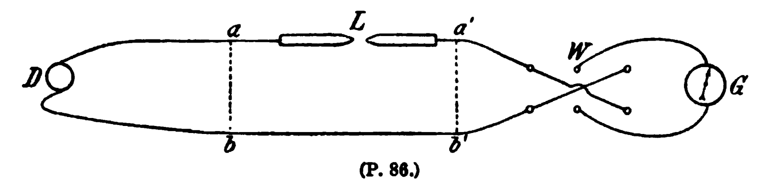
In der ersten Lage der Wippe fliesst nun der Hauptstrom durch die Kohlen nach l', n' und kehrt durch die Wippe über n zur Stromquelle zurück. Durch Umlegen der Wippe wird n und n' von einander getrennt, der Hauptstrom also unterbrochen; dafür wird aber Lichtbogen und Galvanometer durch ll' zu einer Schliessung vereinigt. Durch besonderen Versuch wurde nachgewiesen, dass wirklich die Verbindung ll' erst eintritt, wenn bereits n und n' von einander getrennt sind, dass also der Strom der Säule niemals direkt durch G gehen konnte.

[1]) DAVY, Phil. Transact. 2, pag. 487. 1821.

[2]) EDLUND, POGG. Ann. 131, pag. 586. 1867; POGG. Ann. 134, pag. 250. 1868.

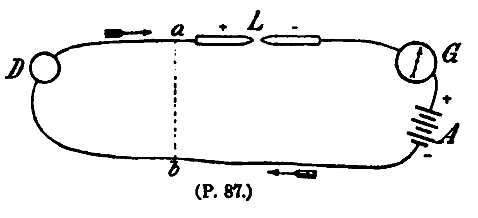


Edlund beobachtete in der That einen Ausschlag und berechnete daraus für die elektromotorische Gegenkraft Werthe zwischen 18 und 27 Volt. Diese Rechnung ist nicht einwurfsfrei, weil sie für Gasstrecken ohne weiteres das Ohm'sche Gesetz für richtig annimmt. Zudem sind die direkt beobachteten Grössen mit erheblichen Fehlern behaftet.



(P. 86.)

In anderer Form hat später Lecher[1]) diese Versuche wieder aufgenommen. *D* bedeutet eine Dynamomaschine, *L* den Lichtbogen, *w* einen Commutator, *G* ein Spiegelgalvanometer mit dicken Windungen. An *G* ist eine Hemmung angebracht, so dass die Nadel nur nach einer Richtung ausschlagen kann. Die Stromrichtung im Galvanometer wird so gewählt, dass die Nadel in Folge der Hemmung in ihrer Ruhestellung verharrt. Wird dann zwischen den Punkten *a* und *b* Kurzschluss hergestellt, so verlischt der Bogen. Falls nun, wie Edlund meint, in dem verlöschenden Lichtbogen eine elektromotorische Gegenkraft existirte, müsste das Galvanometer abgelenkt werden. Es war in der That ein kleiner Ausschlag zu beobachten, aber er war gleich gross, ob der Kurzschluss zwischen *a* und *b* oder zwischen *a'* und *b'* hergestellt wurde, so dass er jedenfalls davon herrührt, dass Nadel und Hemmung federn. Lecher's Versuche sprechen also nicht für die Edlund'sche Hypothese, wenngleich man beachten muss, dass das benutzte Galvanometer den vollen Strom aufnahm, also jedenfalls relativ wenig Windungen besass und deshalb in Anbetracht des grossen Widerstandes im erlöschenden Lichtbogen als unempfindlich zu bezeichnen ist. Es ist zu bedauern, dass Lecher keinen Versuch gemacht hat, um wenigstens näherungsweise die Empfindlichkeit des Galvanometers zu bestimmen. Es scheint mir lohnend, den nebenstehend skizzirten Ergänzungsversuch zu machen. Darin bedeutet *A* eine beliebig veränderliche Anzahl von Akkumulatoren; bei Beginn des Versuches werden sie vom Maschinenstrom im Sinne der Ladung durchflossen. Sobald bei *ab* Kurzschluss hergestellt wird, giebt der Entladungsstrom einen Ausschlag, falls *G* hinreichend empfindlich ist. Man würde daraus ersehen können, ob der negative Erfolg der Versuche von Lecher entscheidende Bedeutung beanspruchen kann.



(P. 87.)

Auch Beobachtungen, welche Luggin[2]) auf zwei verschiedene Weisen angestellt hat, vermochten keine Gegenkraft von erheblichem Betrage zu entdecken. Bei der ersten Methode floss der Strom einer Dynamomaschine durch Ballastwiderstände und eine Unterbrecherfeder zur Anode, von der Kathode zur Maschine zurück. Die Kathode war dauernd an Erde gelegt, die Anode wurde nach der Unterbrechung des Maschinenstromes mit der isolirten ungeladenen Nadel eines v. Lang'schen Elektrometers auf einen Augenblick leitend verbunden. Eine

1) Lecher, Wied. Ann. 33, pag. 609. 1888.

2) Luggin, Wien. Ber. 98, pag. 1192. 1889.



merkliche Polarisation der Anode hätte sich durch eine Ablenkung der Elektrometernadel kundgeben müssen. Es zeigte sich jedoch nichts, selbst wenn erst 0·005 Sekunden seit dem Abschnappen der Unterbrecherfeder verflossen waren.

Die zweite Methode war der EDLUND'schen ähnlich. Eine Akkumulatorenbatterie von 80 Volt sandte ihren Strom durch Lichtbogen und Unterbrecherfeder. Die Kathode war durch 100000 Ohm hindurch dauernd mit dem einen Ende eines empfindlichen Galvanometers DEPREZ D'ARSONVAL in Verbindung. Wenn man den Excenter der Unterbrecherfeder drehte, so wurde der Strom unterbrochen, ohne dass ein kräftiger Oeffnungsfunke auftrat. Kurz darauf stellte der Excenter die Verbindung zwischen der Anode und dem zweiten Ende des Galvanometers her. Ein Ausschlag im Sinne einer Polarisation von etwa 0·5 Volt wurde beobachtet. Schaltete man aber ein Element von 0·67 Volt elektromotorischer Kraft in die Galvanometerleitung gegen den Sinn des fraglichen Polarisationsstromes, so entstand ein Ausschlag von etwa 0·4 Volt im Sinne des Elementes. Es ist wahrscheinlich, dass die beobachtete Ablenkung thermoelektrischen Ursprungs ist; keinenfalls ist eine Gegenkraft im Betrage von vielen Volt zur Zeit nachweisbar. Das Endergebniss der in No. 6 enthaltenen Erörterungen kann man also dahin zusammenfassen, dass für eine elektromotorische Gegenkraft zur Zeit kein stichhaltiger Beweis existirt. Es muss andererseits die Möglichkeit zugegeben werden, dass die fragliche Polarisation nach Unterbrechung des Bogens so schnell verschwindet, dass die Methoden von EDLUND und LUGGIN versagen. Sollte aber der angedeutete Ergänzungsversuch nach LECHER's Beobachtungsweise durch einen Akkumulator einen deutlich messbaren Ausschlag liefern, so würde ich definitiv die Gegenkraft für widerlegt halten.

7) Der scheinbare Widerstand im Lichtbogen.

ELDUND[1]) schaltete eine grössere Anzahl von BUNSEN'schen Elementen hinter einander; die Schliessung enthielt den Lichtbogen, eine Tangentenbussole sowie einen grossen Flüssigkeitsrheostaten (Lösung von $CuSO_4$ mit einer festen und einer messbar beweglichen Kupferplatte). Von dem Bogen wurde ein vergrössertes Bild auf einem mit Theilung versehenen weissen Schirm entworfen, um die Bogenlänge messen zu können. Ein Theilstrich der Skala bedeutete 0·4 *mm*. Man stellte einen Lichtbogen von bestimmter Länge her und las die Stromstärke an der Bussole ab. Dann wurde der Lichtbogen ausgeschaltet und soviel Widerstand im Rheostaten hinzugefügt, bis der alte Galvanometerausschlag erreicht war. Es ist dann der neu eingeschaltete Flüssigkeitswiderstand dem Gesammtwiderstand des Lichtbogens äquivalent. Derartige Messungen werden ausgeführt für verschiedene Bogenlängen bei demselben Strom und für dieselbe Bogenlänge bei verschiedenen Strömen. Daraus leitet EDLUND die Relation ab: $W = A + Bl$, wo W der scheinbare Widerstand des Lichtbogens, l die Bogenlänge ist, A und B Constanten, welche nur von der Stromstärke I, nicht mehr von der Bogenlänge abhängig sein sollen. A ist näherungsweise umgekehrt proportional mit I, B dagegen nimmt mit wachsendem I viel rascher ab als A. Setzen wir $A = \frac{a}{I}$, so wird $W = \frac{a}{I} + Bl$, somit die Potentialdifferenz der Kohlen $e = WI = a + BlI$. Dieser Ausdruck hat viele Aehnlichkeir mit einem andern in der Lehre von der Elektrolyse auftretenden: $P = p + iw$, wo P die Spannung an den Platten eines vom Strom i durchflossenen Voltameters ist, p die Polarisation, w der Wider-

[1]) EDLUND, POGG. Ann. 131, pag. 586. 1867.



stand der Flüssigkeit. Diese äusserliche Analogie hat wiederum EDLUND dazu geführt, die oben genannte Grösse a als eine elektromotorische Gegenkraft anzusehen. Nach seinen Beobachtungen[1]) wäre sie nahezu constant und hätte einen Werth von etwa 40 Volt. Es wäre aber der obige Ausdruck auch aus der Voraussetzung eines Uebergangswiderstandes an den Elektroden ohne Schwierigkeit abzuleiten.

8) Die Potentialdifferenz beider Kohlen.

Der Beobachtung unmittelbar zugänglich und deshalb anschaulicher als der scheinbare Widerstand ist die Klemmspannung an der Lampe. FRÖLICH[2]) hat zuerst derartige Messungen ausgeführt. Es zeigt sich, dass mit wachsender Bogenlänge die Klemmenspannung zunimmt und zwar nahezu nach einer geraden Linie. Die Spannung S als Funktion der Bogenlänge lässt sich also wiedergeben durch einen Ausdruck von der Form $S = a + bl$. FRÖLICH konnte nicht sicher unterscheiden, ob a und b von der Stromstärke abhängen, obgleich Stromstärken von 4—120 Ampère verwandt wurden.

Genauere Messungen hat NEBEL[3]) an einer Bogenlampe von SCHWERD angestellt. Resultat: Die Constanten a und b ändern sich kaum mit der Stromstärke. Bei constanter Bogenlänge sinkt die Klemmspannung anfangs stark bei Vermehrung der Stromstärke, erreicht ein Minimum und steigt dann langsam wieder. Mit zunehmender Bogenlänge tritt dieses Minimum erst bei grösserer Stromstärke auf. Die Constante a nimmt mit wachsendem Durchmesser der Kohlen ab. UPPENBORN[4]) giebt an, dass mit wachsendem Strome a wächst, b abnimmt. Auch zeigen bei gleichem Strom und gleichem Durchmesser Kohlen von verschiedenen Bezugsquellen weit differirende Werthe von a und b (wie wir weiter unten sehen werden, vermuthlich durch den Gehalt an Salzen). Durch Probierstifte, welche seitwärts in den Lichtbogen eingeführt wurden, haben LUGGIN[5]), LECHER[6]) und UPPENBORN[7]) das Potentialgefälle zwischen den Elektroden wenigstens näherungsweise bestimmt. Das Gefälle betrug bei LUGGIN in einem Versuch 33·7 Volt zwischen Anode und Bogen, 8·8 Volt zwischen Bogen und Kathode; die entsprechenden Zahlen von UPPENBORN sind 32·5 und 5·5 Volt.

Alle in No. 7 und 8 genannten Resultate lassen sich sowohl verstehen, wenn man eine Polarisation vom Betrage a oder einen Uebergangswiderstand (von der Bogenlänge unabhängig) vom Betrage $\frac{a}{I}$ annimmt. Der wahre Widerstand des Bogens wäre der Bogenlänge proportional. Ob es einen Sinn hat, den Lichtbogen trotz seiner oben skizzirten Form wie einen linearen Leiter zu behandeln, ist auch zweifelhaft. V. v. LANG[8]) und ARONS[9]) haben Versuchsanordnungen angegeben, durch welche sie die Streitfrage zu Gunsten einer Gegenkraft entschieden zu haben glauben.

v. LANG geht von dem folgenden Gedankengang aus: $2n$ gleiche galvanische

---

1) EDLUND, POGG. Ann. 131, pag. 586. 1867; POGG. Ann. 133, pag. 353. 1868.

2) FRÖLICH, Elektrotechnische Zeitschrift 4, pag. 150. 1883.

3) NEBEL, EXNER's Repert. 22, pag. 527. 1886.

4) UPPENBORN, Centralblatt für Elektrotechnik Bd. 10, pag. 102. 1888.

5) LUGGIN, Wien. Ber. Bd. 98, pag. 1192. 1889; Bd. 96, pag. 759. 1887.

6) LECHER, Wien. Ber. 95, pag. 992. 1887.

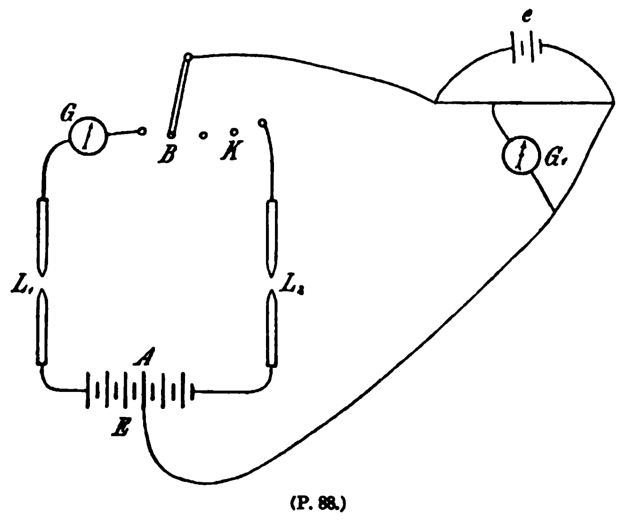
7) UPPENBORN, Centralblatt für Elektrotechnik Bd. 10, pag. 102. 1888.

8) v. LANG, WIED. Ann. 26, pag. 145. 1885; Wien. Ber. 91, pag. 844. 1885; Wien. Ber. 95, pag. 84. 1887.

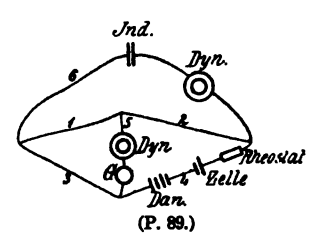
9) L. ARONS, WIED. Ann. 30, pag. 95. 1887.



Elemente sind hinter einander geschaltet und durch einen passenden Drahtwiderstand geschlossen. Man denke sich auf dieser äusseren Schliessung den Punkt *B* bestimmt, welcher dasselbe Potential hat wie der Halbirungspunkt *A* der Batterie zwischen dem *n* und dem *n* + 1. Element. Das System der beiden zwischen *A* und *B* liegenden parallelen Zweige kann also bei der Widerstandsmessung genau so behandelt werden, wie ein gewöhnlicher Metallwiderstand. Man misst auf diese Weise den 4. Theil des Gesammtwiderstandes der Batterie. Diese Betrachtung hat v. Lang auf den Lichtbogen übertragen. Das nebenstehende Schema mag zur Veranschaulichung dienen. *e* ist die Messbatterie der Wheatstone'schen Combination, G_1 das Brückengalvanometer. *E* ist die aus 2 × 29 Bunsen'schen Elementen bestehende Batterie, $L_1 L_2$ zwei Bogenlichter, deren Kohlen mikrometrisch verstellbar waren. Bei der geringen Bogenlänge von $\frac{1}{4}$ *mm* gelang es auf einige Zeit beide Lichter in gleicher Stärke zu ruhigem Brennen zu bringen. *K* ist ein Kurbelrheostat, der Zehntel Ohm enthält. Die Kurbel wurde auf den Punkt *B* gestellt, für welchen das Potential dasselbe war wie im Punkte *A*. *G* giebt den Strom in der Hauptleitung an. Daraus leitete v. Lang den Widerstand für die halbe Batterie *E* + einem Lichtbogen + Zuleitungen ab. Wurden sodann L_1 und L_2 aus- und statt dessen metallische Widerstände eingeschaltet, so erhielt man analog den Widerstand der halben Batterie + Zuleitungen für sich. Durch Subtraktion soll aus bei den Messungen der wahre Widerstand des Lichtbogens sich ergeben und damit auch der Betrag der Gegenkraft. v. Lang fand bei 4·3 Ampère die Gegenkraft = 39 Volt. Arons stützt sich auf folgende von E. Cohn [1]) herrührende Methode zur Bestimmung des Widerstandes und der Polarisation von Elementen.



(P. 88.)



(P. 89.)

In den Zweigen 1, 2, 3 einer Wheatstone'schen Brücke befindet sich je ein Widerstand von *a* Ohm, in 4 ein Rheostat, eine beliebige Zahl von Daniell'schen Elementen, sowie eine durch diese polarisirte Zelle. 5 und 6 enthalten je eine Rolle eines Elektrodynamometers, 5 ausserdem ein Galvanometer *G*, 6 ein Induktorium. Der Widerstand in 4 wird nun so abgeglichen, dass die in 6 erzeugten Wechselströme keinen Ausschlag am Dynamometer verursachen. Dazu sei ein Widerstand *x* im Rheostaten nothwendig. *a* — *x* ist alsdann der Widerstand von Daniell's + polarisirte Zelle. Ferner giebt der Ausschlag am Galvanometer ein relatives Maass für die im Zweige 4 wirkende elektromotorische Kraft, d. h. für die Differenz *E* — *e* der elektromotorischen Kraft der sämmtlichen Daniell's und der

[1]) E. Cohn, Wied. Ann. 13, pag. 665. 1881.

Polarisation e der Zelle. Ein analoger Versuch nach Ausschaltung der polarisirten Zelle liefert den Widerstand der DANIELL's allein, sowie den relativen Werth ihrer elektromotorischen Kraft. Durch diese Methode wird somit Polarisation und wahrer Widerstand eines polarisirten Elementes von einander getrennt.

Diese Methode hat ARONS auf den Lichtbogen angewandt. Die polarisirte Zelle ist ersetzt durch den Lichtbogen, die Kette E durch eine Akkumulatorenbatterie; ausserdem sind an der Methode kleine Aenderungen vorgenommen, welche dem vorliegenden Zwecke angepasst sind.

ARONS fand bei zwei Versuchen:

Stromstärke 3·4 A; wahrer Widerstand 2·1 Ohm, Gegenkraft = 40·6 Volt.
" 4·1 " " " 1·6 " " 39·6 "

Die Uebereinstimmung zwischen den Resultaten von v. LANG und ARONS ist bemerkenswerth. Trotzdem lässt sich daraus nicht beweisen, dass eine derartige Gegenkraft existirt. Erstens wird bei beiden Methoden angenommen, dass der Messstrom (bei LANG von 6 Smee. Elementen, bei ARONS von einem Induktorium) keinen Einfluss auf den Widerstand des Bogens und die angenommene Gegenkraft ausübt: das ist nicht unbedenklich [s. K. FEUSSNER[1])], besonders in Bezug auf den Widerstand. Zweitens aber lässt sich leicht zeigen, dass man die beobachteten Erscheinungen auch erklären kann ohne die Annahme einer elektromotorischen Gegenkraft, wenn man den Widerstand der Gasstrecke, wie es der Wirklichkeit entsprechen kann, als eine Funktion der Stromstärke ansieht. Setzt man den Widerstand W der Gasstrecke $= w_0 + \frac{\alpha}{I}$, wo w_0 und α von der Stromstärke unabhängig sind, so ergiebt sich, dass die Methoden von v. LANG und ARONS nur den Betrag von w_0 liefern, also einen zu kleinen Werth. Ich will damit durchaus nicht behaupten, dass ein solcher Ausdruck $W = w_0 + \frac{\alpha}{I}$ der Wirklichkeit entspricht. Aber es geht aus dieser Betrachtung hervor, dass für uns auch aus diesen Versuchen kein zwingender Grund zu Gunsten einer Gegenkraft im Lichtbogen entnommen werden kann.

Für zwei Kugelelektroden entspricht bei gegebener Funkenlänge ein bestimmter Durchmesser dem maximalen Werthe von V. Je grösser die Funkenstrecke ist, um so grösser wird der Kugeldurchmesser, dem das Maximum von V zugehört. Die Hauptresultate giebt die folgende Tabelle wieder, welche ich, wie mehrere mir nicht zugänglichen Angaben, dem bekannten Werke von G. WIEDEMANN entlehne. Im $C \cdot G \cdot S$-Systeme sind die Werthe von V:

Schlagweite	Durchmesser in *cm*				
	∞	6	1	8·35	0·1
0·1	14·67	14·78	15·25	16·04	16·10
0·3	35·35	36·12	37·32	36·29	24·12
0·5	54·47	55·06	54·66	49·21	30·00
1·0	105·49	112·94	83·05	59·49	36·26

CHRYSTAL[2]) hat aus den Versuchen von BAILLE ermittelt, dass eine lineare Formel $V = \alpha + \beta\delta$ den Beobachtungen für alle Werthe von $\delta > 0{\cdot}1$ *cm* genügt; für Werthe von $\delta < 0{\cdot}1$ ist die lineare Gleichung unrichtig.

[1]) FEUSSNER, Centralblatt für Elektrotechnik, Bd. 10, pag. 3. 1888.

[2]) CHRYSTAL, Proc. Roy. Edinb. Soc. 1882, pag. 487.



Später haben in der gleichen Richtung gearbeitet MACFARLANE[1]), LIEBIG[2]), PASCHEN[3]), FREYBERG[4]). Gelegentliche Beobachtungen rühren von QUINCKE[5]) und CZERMAK[6]) her. Die von ihnen gefundenen Resultate stimmen nur stellenweise mit einander. Von den verschiedenen empirischen Formeln, welche für die Beziehung zwischen V und δ angegeben worden sind, hat sich keine als ausreichend erwiesen. PASCHEN benutzte zur Potentialmessung das RIGHI'sche Elektrometer, weil es bequem abzulesen und in der Empfindlichkeit leicht zu reguliren ist. Das Elektrometer wurde mit einer KIRCHHOFF'schen Potentialwaage öfter geaicht. Zur Funkenstrecke war eine Batterie von 7 grossen Leydener Flaschen parallel geschaltet. Durch einen Vorversuch wurde näherungsweise ermittelt, bei welcher Einstellung des Elektrometers der Funke überging. Bei den definitiven Messungen wurde dann die Influenzmaschine ganz langsam gedreht, sobald der Ausschlag des Elektrometers sich dem vorher bestimmten Werthe näherte Damit wird erreicht, dass die Potentialdifferenz der Elektroden sich ganz allmählich dem Grenzwerthe nähert, wo der Funke übergeht.

Es zeigte sich, dass fast stets der auf die frisch gereinigten Kugeln treffende Funke ein kleineres Potential lieferte, als die auf bereits benutzte Flächen übergehenden. Eine bestimmte Erklärung vermochte PASCHEN dafür nicht zu geben.

In den nachstehenden Tabellen bedeutet jedes Mal V_1 den Mittelwerth des Entladungspotentials für den ersten, V_m für die späteren Funken. Maasssystem: Elektrostatische $C \cdot G \cdot S$. Für jeden neuen Versuch kommt frische Oberfläche zur Verwendung.

a) Kleine Funkenstrecken.

Funkenlänge δ in *cm*	Kugeln von 1 *cm* Radius		Kugeln von 0·5 *cm* Radius		Kugeln von 0·25 *cm* Radius	
	V_1	V_m	V_1	V_m	V_1	V_m
0·01	3·38	3·35	3·42	3·45	3·61	3·67
0·02	5·04	5·12	5·18	5·18	5·58	5·40
0·03	6·62	6·65	6·87	6·94	6·94	6·93
0·04	8·06	8·12	8·22	8·31	8·43	8·43
0·05	9·56	9·56	9·75	9·75	9·86	10·04
0·06	10·81	10·83	10·87	10·97	11·19	11·20
0·07	11·78	11·97	12·14	12·20	12·29	12·30
0·08	13·40	13·39	13·59	13·60	13·77	13·77
0·09	14·39	14·45	14·70	14·72	14·89	14·87
0·10	15·86	15·90	15·97	15·99	16·26	16·30
0·11	16·79	16·93	17·08	17·11	17·26	17·24
0·12	18·28	18·31	18·42	18·47	18·71	18·71
0·14	20·52	20·58	20·78	20·84	21·26	21·20

[1]) MACFARLANE, Trans. Roy. Edinb. Soc. 28, pag. 633. 1877; Phil. Mag. (5) 10, pag. 389. 1880.

[2]) LIEBIG, Phil. Mag. (5) 24, pag. 106. 1888.

[3]) PASCHEN, WIED. Ann. 37, pag. 69. 1889.

[4]) FREYBERG, WIED. Ann. 38, pag. 231. 1889.

[5]) QUINCKE, WIED. Ann. 19, pag. 545. 1883.

[6]) CZERMAK, Wien. Ber. 97, pag. 307. 1888.

b) Grössere Funkenstrecken.

Funkenlänge δ in *cm*	Kugeln von 1 *cm* Radius V_1	Kugeln von 1 *cm* Radius V_m	Kugeln von 0·5 *cm* Radius V_1	Kugeln von 0·5 *cm* Radius V_m	Kugeln von 0·25 *cm* Radius V_1	Kugeln von 0·25 *cm* Radius V_m
0·10	15·96	16·08	16·11	16·36	16·45	16·53
0·15	21·94	22·06	22·17	22·35	22·59	22·69
0·20	27·59	27·75	27·87	28·12	28·18	28·75
0·25	32·96	33·24	33·42	33·46	33·60	33·61
0·30	38·56	38·85	39·00	38·94	38·65	38·74
0·35	43·93	44·24	44·32	44·34	43·28	43·48
0·40	49·17	49·41	49·31	49·45	47·64	47·68
0·45	54·37	54·54	54·18	54·27	51·56	51·87
0·50	59·71	60·05	59·03	59·21	54·67	54·82
0·55	64·60	64·88	63·35	63·58	57·27	57·76
0·60	69·27	69·36	67·80	68·20	59·95	60·13
0·70	78·51	78·87	75·04	75·36	63·14	63·96
0·80	87·76	87·79	81·95	82·61	66·39	66·83
0·90					68·65	69·01
1·00					70·68	71·69
1·20					74·94	75·17
1·50					79·42	79·93

Die durch diese Tabellen veranschaulichte Beziehung zwischen V und δ liess sich, im Gegensatz zu den Angaben von Macfarlane, nicht durch eine Curve zweiten Grades darstellen. Der Verfasser hat darauf verzichtet, eine neue empirische Formel aufzusuchen. Bei Funkenstrecken unter 2·5 *mm* liefern die kleinsten Kugeln den grössten Potentialwerth. Zwischen 2·5 und 4·2 *mm* entspricht das Maximum den mittleren, für noch grössere Funkenstrecken den grössten Kugeln.

Die Uebereinstimmung der von Paschen erhaltenen Zahlen mit denen früherer Beobachter ist keine vollkommene, vielmehr sind seine Zahlen stets grösser. Die Differenz erklärt sich möglicherweise aus dem von Jaumann[1]) constatirten Einfluss der Potentialänderungen auf den Entladungsvorgang. Wie Jaumann zeigt, tritt die Entladung bei gegebenen Elektroden und bei gegebener Funkenlänge nicht stets bei derselben Potentialdifferenz auf; es genügt eine um so geringere Spannung, je rascher man das Anwachsen derselben vor sich gehen lässt. Dieser Umstand war den früheren Beobachtern unbekannt und mag sehr wohl einen erheblichen Einfluss auf ihre Resultate gehabt haben. Paschen hält seine Zahlen für zuverlässiger als die seiner Vorgänger, weil in Folge der grossen Capacität der von ihm benutzten Leydener Batterie und in Folge langsamer Elektricitätszufuhr im entscheidenden Moment der Anstieg des Entladungspotentials sich sehr langsam vollzog.

Paschen hat ferner Messungen in verdünnter Luft, sowie in Wasserstoff und Kohlensäure angestellt. Auch hier beansprucht der erste Funke ein anderes Entladungspotential als alle späteren; er ist deshalb von der weiteren Betrachtung ausgeschlossen worden. Einige der Resultate enthält die folgende Tabelle der Entladungspotentiale V.

[1]) Jaumann, Wien. Ber. 97, pag. 765. 1888.

Druck in *cm* Quecksilber	Funkenstrecke *mm* Luft	CO_2	H
10	12·35	12·69	7·12
20	20·51	20·01	11·51
30	27·91	26·79	15·54
40	35·13	32·86	19·43
50	42·08	39·18	23·20
60	48·75	45·08	26·89
70	55·24	50·74	30·42

Während BAILLE[1]) aus analogen Versuchen schloss, dass V und der Druck P einander proportional seien, während MACFARLANE[2]) zwischen V und P eine Gleichung zweiten Grades annahm, findet PASCHEN, dass $\frac{V}{P}$ mit wachsendem Druck zuerst schnell, dann langsamer abnimmt, ungefähr wie eine Hyperbel, aber doch etwas abweichend.

Das Potential V hängt ab von der Funkenstrecke δ und dem Druck P. Diejenigen Werthe des V, welche zu Werthen von δ und P gehören, derart, dass $P\delta = const$, stimmen nahezu mit einander überein, wie die folgenden Tabellen zeigen.

Luft $P\delta = 7·5$			Luft $P\delta = 7·5$			Luft $P\delta = 20$		
P	δ	V	P	δ	V	P	δ	V
10	0·75	16·23	30	0·25	16·83	28·6	0·7	34·30
15	0·50	16·54	40	0·19	16·86	33·3	0·6	34·63
20	0·38	16·75	50	0·15	16·68	40·0	0·5	35·13
25	0·30	17·00	75	0·10	16·33	54·0	0·4	34·77
						66·66	0·3	35·39

Wasserstoff $P\delta = 7·5$			Wasserstoff $P\delta = 7·5$			Wasserstoff $P\delta = 20$		
P	δ	V	P	δ	V	P	δ	V
10	0·75	9·50	30	0·25	9·58	28·6	0·7	19·12
15	0·50	9·32	40	0·187	9·69	33·33	0·6	19·25
20	0·38	9·47	50	0·15	9·90	40·0	0·5	19·43
25	0·30	9·59	75	0·10	10·44	50·0	0·4	19·43
						66·66	0·3	20·00

Kohlensäure $P\delta = 7·5$			Kohlensäure $P\delta = 7·5$			Kohlensäure $P\delta = 20$		
P	δ	V	P	δ	V	P	δ	V
12·5	0·6	16·45	30·0	0·25	17·79	33·33	0·6	33·03
15·0	0·5	16·48	40 0	0·187	18·33	40·0	0·5	32·86
20·0	0·38	17·02	50·0	0·15	17·77	50·0	0·4	33·46
25·7	0·30	17·92	75·0	0·10	17·21	66·66	0·3	34·11

Für Kohlensäure ist die Uebereinstimmung somit geringer als für Luft und Wasserstoff. Trotzdem scheint es, als ob jenes Produkt δP von besonderer Bedeutung für die Funkenentladung ist. Man kann das Resultat auch so aussprechen: Das Entladungspotential ist nur abhängig von der Anzahl der Molekeln in der Gasschicht zwischen den Elektroden, nicht von ihren mittleren Abständen.

[1]) BAILLE, Ann. de chim. et de phys. (5) 29, pag. 187. 1883.

[2]) MACFARLANE, Phil. Mag. (5) 10, pag. 389. 1880.

Freyberg[1]) hat Funkenpotentiale nach einer andern Methode bestimmt. Stehen zwei isolirte Elektroden mit den Belegungen eines Condensators in Verbindung, so ist stets ihre Potentialdifferenz $V = \frac{Q}{\gamma}$, wenn γ die Capacität des Systems, Q die auf dem Condensator angehäufte Elektricitätsmenge darstellt. Wird speciell die Elektricitätsmenge durch allmähliche Zufuhr von Elektricität gesteigert, bis der Funke zwischen den Elektroden überspringt, so liefert jene Gleichung $V = \frac{Q}{\gamma}$ den Werth des Entladungspotentials. Q setzt sich aus zwei Theilen zusammen; der eine Theil q_1 ist im Funken übergegangen, der andere q_2 im Condensator zurückgeblieben. Die drei Grössen γ, q_1, q_2 werden galvanometrisch gemessen. Leider differiren die drei für γ beobachteten Werthe erheblich von einander ($517 \cdot 10^{-10}$, $475 \cdot 10^{-10}$, $481 \cdot 10^{-10}$), so dass in den absoluten Werthen eine Unsicherheit von ca. 5% enthalten ist. Zur Verwendung kamen Kugeln von 6 verschiedenen Grössen, Platten, abgerundete Spitzen. Wie schon Baille und Paschen, constatirt auch Freyberg den Einfluss des Kugelradius auf das Entladungspotential. Die benutzten Funkenstrecken gehen bis zu grossen Werthen hinauf. Von den gewonnenen Resultaten führe ich die mit Spitzen erhaltenen nicht auf, weil sie an die specielle Form derselben gebunden sind und deshalb ein allgemeines Interesse nicht beanspruchen können.

Schlagweite in *cm*	Potential in Volts						
	Kugeln. Durchmesser in *cm*						
	0·50	0·75	1·0	2·0	4·0	6·0	Platten
0·1	5050	—	4660	4560	—	4530	4340
0·2	8600	9700	9500	8700	8400	7900	7500
0·3	11100	12500	11700	11600	11200	10500	10700
0·4	13500	14100	14000	14400	14200	12800	13700
0·5	15100	16600	16800	17000	16600	16400	16300
0·6	16600	18400	19300	19500	20100	19200	19100
0·7	17900	19900	21000	22500	23200	22600	—
0·8	18400	20900	23200	24600	25800	26000	24500
0·9	19300	21300	25100	27200	27800	28800	—
1·0	19500	22100	25800	29000	29900	31600	28800
1·1	19800	23000	26400	30900	31900	32800	—
1·2	21400	24800	27900	32700	34200	35000	—
1·3	22000	25800	28200	—	—	36700	—
1·4	22500	26200	28500	—	—	41400	—
1·5	23100	27200	29500	—	—	—	—
1·6	23200	28300	30900	—	—	—	—
1·8	23800	28600	34600	—	—	—	—
2·0	24600	29100	35400	—	—	—	—
2·2	25700	29500	36000	—	—	—	—
2·4	26600	30000	37200	—	—	—	—
2·6	27400	30500	—	—	—	—	—
2·8	27900	30800	—	—	—	—	—
3·0	28400	31200	—	—	—	—	—
3·5	29200	31900	—	—	—	—	—
4·0	29600	32400	—	—	—	—	—
4·5	29900	33500	—	—	—	—	—
5·0	30700	34100	—	—	—	—	—

[1]) Freyberg, l. c.

Um ein Bild zu geben, wie weit die Messungen der verschiedenen Beobachter mit einander übereinstimmen, füge ich die folgenden Tabellen bei.

Schlag-weite δ in *cm*	Entladungspotential V bei Kugeln von 0·25 *cm* Radius			Entladungspotential V bei Kugeln von 0·5 *cm* Radius		
	BAILLE	CZERMAK	PASCHEN	BAILLE	CZERMAK	PASCHEN
0·1	15·73	16·06	16·53	15·25	15·80	16·18
0·2	26·94	27·46	28·75	26·78	27·22	28·12
0·3	36·94	37·60	38·74	37·32	37·76	38·94
0·4	43·92	46·26	47·68	45·50	47·77	49·45
0·5	50·83		54·82	47·62		59·21
0·6	57·31		60·13	54·66		68·20
0·7	61·12		63·96	65·23		75·36
0·8	64·17		66 83	72·28		82·61
0·9	65·98		69·01	77·61		
1·0	67·22		71·69			

Schlag-weite δ in *cm*	Entladungspotential V bei Kugeln von 1 *cm* Radius				
	BAILLE	FREYBERG	CZERMAK	PASCHEN	QUINCKE
0·1	15·3	15·5	15·14	15·96	14·78
0·2	26·8	31·7	26·57	27·25	26·39
0·3	37·3	38·9	37·5	38·36	37·31
0·4	45·5	46·6	47·69	48·84	46·69
0·5	54·7	56·0		59·20	
0·6	65·2	64·2		69·18	
0·7	72·3	69·9		78·87	
0·8	77·6	77·4			
0·9	80·1	83·7			
1·0	83·1	85·9			

Schlag-weite δ in *cm*	Entladungspotential V bei Kugeln von 2 *cm* Radius		Entladungspotential V bei Kugeln von 6 *cm* Radius	
	QUINCKE	FREYBERG	BAILLE	FREYBERG
0·1	14·8	15·2	14·8	15·1
0·2	26·4	29·0	25·6	26·2
0·3	37·3	38·5	36·1	34·9
0·4	46·7	48·0	45·0	42·5
0·5	56·4	56·8	55·1	54·7
0·6	66·6	64·9	65·2	64·0
0·7	75·3	75·1	75·4	75·3
0·8	83·9	82·1	88·0	86·7
0·9		90·8	97·4	95·9
1·0		96·8	112·9	105·4

9) Der zischende Bogen.

Zuweilen ertönt am Lichtbogen ein zischendes Geräusch; er brennt dann unregelmässig und springt auf den Kohlen hin und her. Das Zischen tritt regelmässig ein, wenn der Lichtbogen hergestellt wird und hört erst auf, wenn die Kohlen auf normale Glühtemperatur gekommen sind. Nach CROSS und SHEPHARD[1]) ist die Spannung an den Kohlen des zischenden Bogens ungefähr halb so gross als

[1]) CROSS und SHEPHARD, Proc. Amer. Ac. 1886, pag. 227.

bei normalem Brennen. LECHER[1]) giebt dafür die folgende Erklärung: Der zischende Bogen ist eine stark diskontinuirliche Entladung. Das Instrument zeigt nur die mittlere Spannung an. Diese muss daher wesentlich niedriger sein, als bei der dem ruhigen Lichtbogen entsprechenden continuirlichen Entladung.

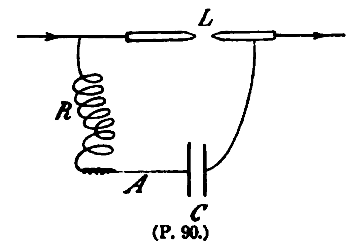
10) Die Spannung im Wechselstromlichtbogen.

JOUBERT[2]) bestimmte die Potentialdifferenz an den Kohlen eines Lichtbogens, der von einer SIEMENS'schen Wechselstrommaschine gespeist wurde, durch eine besondere Vorrichtung für jede Phase des Wechselstromes. Er fand die Klemmspannung = 0 für den Moment, wo auch der Strom = 0 ist, als Maximum 40 bis 45 Volts für den Moment des maximalen Stroms. Abfall und Anstieg des Potentials vollziehen sich ausserordentlich rasch; auch aus diesen Thatsachen geht klar hervor, dass die in 6 erwähnten Versuche von EDLUND und LUGGIN ein negatives Ergebniss haben mussten.

11) Ist der Lichtbogen eine continuirliche Entladung?

Nach G. WIEDEMANN[3]) wird die hohe Potentialdifferenz zwischen den Kohlen auch durch die Annahme verständlich, dass der Lichtbogen aus einer grossen Anzahl sehr schnell auf einander folgender disruptiver Entladungen besteht. Wirklich erklärt würde aber damit nichts; es wurde vielmehr nur der Lichtbogen als ein Vorgang gleicher Art aufgefasst, wie die gewöhnliche intermittirende Funkenentladung.

Mit den einfachen bekannten Mitteln lässt sich eine Diskontinuität nicht nachweisen; weder rotirender Spiegel, noch Telephon giebt das geringste Anzeichen dafür, so lange der Bogen nicht zischt. Weit empfindlicher ist eine von LECHER[4]) benutzte, von HERTZ[5]) angegebene Methode. Im Schema bedeutet L den Lichtbogen C einen Condensator (ein Mikrofarad), R die primäre Spirale eines RUHMKORFF'schen Inductoriums, A den eigentlichen Messapparat. Derselbe besteht aus einem sehr dünnen geradlinigen Messingdraht von etwa 50 *cm* Länge; das eine Ende ist fest, das andere mit einer federnden Spirale verlöthet. Der Messingdraht ist nahe an diesem zweiten Ende einmal um eine mit Spiegel versehene Stahlaxe geschlungen. Ist nun der Lichtbogen ein continuirlicher, elektrischer Vorgang, so nimmt der Condensator eine der Potentialdifferenz der Kohlen entsprechende Ladung an und damit hört jede Strömung durch den Apparat A auf. Wenn dagegen der Vorgang dicontinuirlich ist, so muss in raschem Tempo C seine Ladung verändern. Es durchfliessen dann Wechselströme den Apparat A; er erwärmt sich, dehnt sich aus, die Spiralfeder dreht Axe und Spiegel, im Fernrohr verschiebt sich das Skalenbild.



(P. 90.)

LECHER fand nun für Elektroden aus C, Ag, Cu keinen Ausschlag. Dagegen bei Fe und namentlich Pt Elektroden reagirte der Apparat, aber nur sobald der Widerstand R kurzgeschlossen wurde. Mit anderen Worten: Für C, Ag, Cu lässt sich mit den jetzigen Hilfsmitteln eine Discontinuität nicht nachweisen, bei Fe und Pt ist sie vorhanden, die einzelnen Entladungen folgen einander aber sehr rasch.

1) LECHER, WIED. Ann. 33, pag. 609. 1888.
2) JOUBERT, Compt. rend. 91, pag. 161. 1880.
3) G. WIEDEMANN, Electricität. Bd. 4, pag. 835.
4) LECHER. WIED. Ann. 33. pag. 609. 1888.
5) HERTZ, WIED. Ann. 19, pag. 782. 1883.

12) Wie im Eingang von 11 bereits hervorgehoben wurde, kann der Nachweis, dass in gewissen Fällen der Lichtbogen discontinuirlich ist, nicht als eine reale Erklärung angesehen werden. Genau dieselben Schwierigkeiten, wie sie vorstehend für den Lichtbogen geschildert sind, treten in verstärktem Maasse auch bei dem Unternehmen hervor, die Gesetze der Glimmentladung zu erklären (s. einen früheren Abschnitt). Auch da giebt es Entladungen, wo wir eine Discontinuität nachweisen können, andere, wo es bisher nicht gelungen ist.

Auch da haben wir hohe Spannungen zwischen den Elektroden, auch da haben wir das Hauptgefälle des Potentials in der unmittelbaren Nähe der Elektroden. Es scheint mir desshalb unrichtig, dass wir bisher die Erklärung der Vorgänge im Lichtbogen unabhängig von den Erscheinungen der Glimmentladung angestrebt haben. Auf den Gedanken, dass beide Vorgänge verschiedener Art sind, kann man nur kommen, wenn man die extremen Fälle neben einanderhält. Es lässt sich jedoch zeigen, dass kein principieller Unterschied zwischen Glimmentladung und Bogenlicht existirt, dass beide Erscheinungen sich stetig in einander überführen lassen. Die in den extremen Fällen vorhandene grosse Differenz liegt vielleicht nur an dem, was leitet.[1])

13) Einfluss des Salzgehaltes der Kohlen.

CASSELMANN[2]) tauchte die Kohlen in Lösungen von Borsäure, salpetersaurem Strontium, Kaliumhydroxyd, Zinkchlorid und glühte sie vor dem Einsetzen in die Bogenlampe aus. Es entstand ein ruhiger, je nach dem Zusatz verschieden gefärbter Bogen; seine Länge konnte bei gegebener elektromotorischer Kraft der Stromquelle erheblich grösser gewählt werden, wie für gewöhnliche Kohlen. Eine wie grosse Rolle die im Bogen verdampfende Substanz spielt, ersieht man am besten aus der Angabe von HITTORF,[3]) wonach im Kaliumdampf 80 Elemente einen Bogen liefern zwischen 3—4 Millim. entfernten Elektroden, ohne dass erst eine Berührung derselben vorhergehen muss.

Nach CROSS und SHEPHARD[4]) hat die supponirte Gegenkraft für Kohlen, welche mit Borax, K_2SO_4 oder Na_2SO_4 getränkt sind, bei 5 Ampère die Werthe 6·4; 10·9; 9·0 Volts.

14) Versuche mit metallischen Elektroden.

Nach GROVE[5]) bildet sich der Lichtbogen verschieden leicht zwischen verschiedenen Metallelektroden. Die Schwierigkeit, den Bogen zu entzünden, wächst in der Reihenfolge: K, Na, Zn, Hg, Fe, Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Ag, Au, Pt. EDLUND[6]) und v. LANG[7]) haben die von ihnen angenommene Gegenkraft für verschiedene Metallelektroden ermittelt; sie scheint im Allgemeinen für die schwerer schmelzbaren grösser zu sein, als für die leichter schmelzbaren.

15) Einfluss der Erwärmung und der Lage der Elektroden.

Kühlt man nach LECHER[8]) beide Kohlen ab, so sinkt die Potentialdifferenz erheblich. Stehen die Kohlen horizontal, so erhielt er bei 2 Millim. Bogenlänge eine normale Spannung von 42 Volts, dagegen 52 Volts bei Erwärmung der ne-

[1]) STENGER, WIED. Ann. 25, pag. 31. 1885.
[2]) CASSELMANN, POGG. Ann. 63, pag. 576. 1844.
[3]) HITTORF, POGG. Jubelb. pag. 440. 1874.
[4]) CROSS und SHEPHARD, Proc. Amer. Ac. 1886, pag. 227.
[5]) GROVE, Phil. Mag. 16, pag. 480. 1840.
[6]) EDLUND, POGG. Ann. 131, pag. 586. 1867; 133, pag. 353. 1868.
[7]) v. LANG, WIED. Ann. 31, pag. 384. 1887.
[8]) LECHER, WIED. Ann. 33, pag. 609. 1888.



gativen, 48 Volts bei Erwärmung der positiven Kohle, 35 Volts, wenn beide Elektroden abgekühlt wurden. Entsprechend gaben Platinelektroden bei derselben Bogenlänge eine Spannung von 35 Volts normal; durch Abkühlung beider Elektroden sinkt sie auf 26. Alle Versuche sind mit 5 Ampère ausgeführt. VILLARI[1]) zeigte, dass bei Kohlenelektroden der horizontale Bogen kürzer ist als der vertikale; bei vertikalen Kohlen ist der Bogen länger, wenn die obere Kohle positiv ist, die untere negativ, als bei der entgegengesetzten Stromrichtung.

16) Lichtbogen in verdünnter Luft und in anderen Gasen.

Die Kohlenelektroden werden auch im Vacuum zerstäubt; die Zerstäubung ist also jedenfalls nicht allein durch den Verbrennungsprocess bedingt. Bei normalem Druck ist die Bogenlänge am kleinsten in Wasserstoff; dann kommt Leuchtgas, Kohlensäure, Luft. Mit abnehmendem Gasdruck wird der Bogen länger. In Wasserstoff ist die Leuchtkraft des Bogens viel geringer als in den übrigen Gasen.[2]) Platinelektroden verhalten sich ähnlich. Mit wachsender Verdünnung der Luft nimmt die Temperaturdifferenz der Kohlenelektroden ab;[3]) auch in H und N ist der Temperaturunterschied zwischen Anode und Kathode nicht so ausgeprägt als in Luft.

16) Beeinflussung des Lichtbogens durch magnetische Kräfte. Der Lichtbogen verhält sich nach DAVY[4]) und CASSELMANN[5]) magnetischen Kräften gegenüber genau so wie ein gleichgeformter beweglicher metallischer Leiter. Er wird abgelenkt durch genäherte Magnete, durch den Erdmagnetismus, kann in continuirliche Rotation versetzt werden. In neuerer Zeit ist mehrfach vorgeschlagen worden, den Lichtbogen zum Schweissen von Metallstücken zu verwenden und durch magnetische Kräfte auf die richtige Stelle zu lenken.[6])

VIII. Ueber den Einfluss des Lichtes auf elektrische Erscheinungen.

1) Beeinflussung der Funkenbildung.

HERTZ[7]) hat zuerst einen Einfluss des Lichtes auf die Funkenbildung konstatirt. Ein Inductorium erzeugte gleichzeitig zwei Funken, den Unterbrechungsfunken im primären Kreise und den Funken zwischen den in geeignetem Abstande befindlichen Elektroden im sekundären Kreise. Der Versuch zeigt, dass die maximale Länge des sekundären Funkens erheblich kleiner ist, wenn ein metallisches Gehäuse ihn umschliesst. Da auch Nichtleiter, wie Glas, Paraffin, Hartgummi den gleichen Einfluss ausüben, sobald sie zwischen beide Funken eingeschaltet werden, kann die Ursache nicht in einer elektrostatischen oder elektrodynamischen Schutzwirkung bestehen. Es lässt sich vielmehr nachweisen, dass das ultraviolette Licht, wie es in reichem Maasse von dem primären Funken ausgesandt wird, die Funkenbildung befördert. Noch wirksamer ist daher das Licht einer Magnesiumlampe oder eines Lichtbogens wegen ihres Reichthums an kurzwelligen Strahlen. Das Licht wirkt nach HERTZ hauptsächlich auf den negativen Pol des Funkens, die Beschattung der Anode dagegen ist ziemlich gleichgültig. Mit abnehmendem Luftdruck wächst die Beeinflussung des Funkens durch Belichtung. Die späteren Beobachter haben diese Resultate in mancher

1) VILLARI, Rend. R. Acc. dei Lincei 5 I, pag. 730. 1889.
2) VILLARI, Rend. R. Acc. dei Lincei. Bd. 5 I, pag. 730. 1889.
3) STENGER, WIED. Ann. 25, pag. 31. 1885.
4) DAVY, Phil. Trans. 2, pag. 427. 1821.
5) CASSELMANN, POGG. Ann. 63, pag. 588. 1844.
6) UPPENBORN, Elekt. Zeitschr. 1890, pag. 553.
7) HERTZ, WIED. Ann. 31, pag. 983. 1887.

Hinsicht geklärt und erweitert. E. WIEDEMANN und EBERT[1]) benutzten als Elektricitätsquelle eine Influenzmaschine. Nach ihren Beobachtungen ändert sich durch die Belichtung der ganze Charakter der Entladung. Ohne Belichtung ist der Uebergang der Elektricität zwischen den Elektroden ungeordnet und schwankend, die Bahn des Funkens springt unstät hin und her, ein eingeschaltetes Telephon giebt ein wechselndes Geräusch. Sobald aber die Belichtung beginnt, beobachtet man einen vollkommen geradlinigen, ruhig an seinem Orte verharrenden, äusserst zarten Lichtfaden; das Telephon giebt einen reinen Ton. Die Zahl der Entladungen vergrössert sich durch die Belichtung im Verhältniss 3:4. Mit abnehmendem Druck nimmt die Stärke der Einwirkung erst bis zu einem Maximum zu, dann wieder ab. Bei Drucken, wo die Kathodenstrahlen reichlich entwickelt sind, ist kein Einfluss der Belichtung mehr zu konstatiren. Ausser in Luft ist die Erscheinung auch deutlich in Wasserstoff, besonders kräftig in Kohlensäure. Auch die Natur der Kathode ist von Bedeutung. Unter den Metallen ist am wirksamsten eine Kathode aus Platin, dann folgen Zink und Kupfer. Gering ist die Wirkung bei Eisen, Aluminium, Palladium, Silber. Sehr kräftig wirkt eine Kathode von Nigrosinlösung. Bekleidung der schwach wirkenden Metalle mit Nigrosinlösung erhöht ihre Wirksamkeit erheblich. Es scheint, als ob die Wirkung um so ausgesprochener ist, je kräftiger die Kathode ultraviolette Strahlen absorbirt. Die Belichtung der Anode ist vollkommen einflusslos.

Unter gewissen Bedingungen vermag nach ELSTER und GEITEL[2]) das Licht auch hemmend auf die Funkenbildung zu wirken. Benutzt man nämlich als positive Elektrode einer Influenzmaschine eine Kugel aus beliebigem Metall, als negative Elektrode eine Platte von amalgamirtem Zink, so setzt bei geeignetem Elektrodenabstand der Funkenstrom aus, sobald man mit einer Magnesiumlampe die negative Platte belichtet. Wird die Kugelelektrode durch einen abgerundeten Metallstab ersetzt, oder so weit zurückgezogen, dass sich daran Büschellicht bildet, so erlischt letzteres bei Belichtung der negativen Platte. Der Versuch gelingt auch, wenn man als negative Elektrode reines Zink oder amalgamirtes Messing wählt.

2) Wirkung des Lichtes auf das Leitungsvermögen verdünnter Luft.

ARRHENIUS[3]) hat folgenden Versuch angestellt. Ein kurzes cylindrisches Glasrohr von 1 *cm* Durchmesser kommunicirt am einen Ende mit einer Luftpumpe; am anderen Ende war eine 3 *mm* dicke Quarzplatte luftdicht aufgekittet. In das Rohr waren diametral gegenüber zwei Platindrähte eingeschmolzen in einem Abstande von 4 *mm* von der Quarzplatte. Der Abstand der Drahtenden betrug 1·4 *mm*. Die Spitzen zweier mit den Polen einer HOLTZ'schen Maschine verbundenen Nadeln lagen in einem gegenseitigen Abstande von 1·7 *mm* möglichst nahe an der Aussenfläche der Quarzplatte. Die beiden Platindrähte waren durch eine Leitung verbunden, welche ein empfindliches THOMSON'sches Galvanometer und eine Säule von 38 Clark Elementen enthielt. So lange die Influenzmaschine ausser Thätigkeit war, zeigte das Galvanometer keinen Ausschlag. Sobald jedoch zwischen den Nadelspitzen Funken übergingen, gab das Galvanometer einen Ausschlag von etwa 50 Skalentheilen. Wovon rührt dieser Strom

[1]) E. WIEDEMANN und EBERT, WIED Ann. 33, pag. 241. 1888; WIED. Ann. 35, pag. 209. 1888.

[2]) ELSTER und GEITEL, WIED. Ann. 39, pag. 332. 1890.

[3]) ARRHENIUS, WIED. Ann. 33, pag. 638. 1888.



her, wodurch ist die verdünnte Luft — nur für Druck zwischen 0·6 *mm* und 15 *mm* war eine Wirkung zu beobachten — leitend gemacht worden? ARRHENIUS betrachtet das Licht des Funkens als die Ursache und zwar die höchst brechbaren Strahlen desselben. Eine elektrostatische oder elektrodynamische Einwirkung des Maschinenstroms hält er für ausgeschlossen, weil ein dünnes Blatt von Nitrocellulosepapier, einem vorzüglichen Isolator, zwischen Funken und Quarzplatte gebracht, den Strom im Galvanometerkreis auf den elften Theil vermindert. Ein solcher Isolator kann sehr wohl einen grossen Theil des vom Funken ausgehenden Lichtes verschlucken, aber eine etwaige elektrische Einwirkung des Maschinenstroms nicht beeinträchtigen. Dem Referenten scheint die Sachlage nicht unzweifelhaft klargestellt durch die Versuche von ARRHENIUS. Erstens reducirt nach des letzteren Angaben der Galvanometerausschlag sich auf die Hälfte, wenn der Funken um 0·34 *mm* weiter von der Quarzplatte entfernt übergeht. Daraus würde nach seiner Anschauung folgen, dass die Wirkung von den am stärksten brechbaren Strahlen herrührt, welche selbst von Luft sehr stark absorbirt werden. Es ist aber wenig wahrscheinlich, dass auch nur ein Bruchtheil dieser Strahlen durch das Cellulosepapier geht; jedenfalls hätte eine besondere Prüfung den Beweis dafür liefern müssen. Zweitens, wenn die Wirkung von dem Lichte des Funkens herrührt, muss sie auch auftreten, wenn man als Lichtquelle eine Bogenlampe wählt, deren Kohlen eine Zinkseele enthalten, weil in einer solchen Lichtquelle die ultraviolette Strahlung ganz besonders intensiv ist. Bei diesem Versuche müsste allerdings das Licht eine erheblich grössere Strecke in der Luft zurücklegen; aber es ist ohnehin wahrscheinlich, dass die Strahlen, welche von Luft stark absorbirt werden, die Quarzplatte des Apparats nicht ohne Schwächung durchsetzen werden. Ein Experiment in dieser Richtung wäre jedenfalls zu versuchen. Drittens wäre es wünschenswerth gewesen, statt des Cellulosepapiers noch andere Nichtleiter in den Weg der Strahlen einzuschalten.

3) Zerstreuung negativer Ladungen durch das Licht.

Zuerst hat HALLWACHS[1]) den Einfluss des Lichts auf einen negativ geladenen Leiter nachgewiesen. Eine blanke Zinkplatte war an einem Isolirstatif befestigt und stand in Verbindung mit einem Goldblattelektroskop. Vor der Zinkplatte befand sich, mit ihr parallel, ein grosser Schirm aus Zinkblech, in welchem ein Fenster aus Marienglas eingesetzt war. Zinkplatte und Elektroskop isolirten gut. Sobald aber durch das Fenster hindurch das Licht einer Bogenlampe auf die negativ geladene Zinkplatte traf, begannen die Goldblättchen des Elektroskops zusammenzufallen, z. B. nahm in einem Versuch bei negativer Ladung die Divergenz der Goldblättchen in 5 Sekunden um 70% ab. Ganz ähnlich, wie in den oben erwähnten Versuchen von HERTZ lässt sich auch hier zeigen, dass die Zerstreuung der negativen Elektricität durch die ultravioletten Strahlen der Lichtquelle herbeigeführt wird, und zwar hauptsächlich durch die Strahlen höchster Brechbarkeit, die im Sonnenlichte fehlen.[2]) Bei blanker Zinkplatte ist der Einfluss der Belichtung viel grösser, als bei stark oxydirter Oberfläche. Eisen wird weniger, Aluminium mehr beeinflusst als Zink. Gewisse negativ elektrisirte Flüssigkeiten sind ebenfalls empfindlich gegen hoch brechbare Strahlen (Seele aus Al, Zn oder Sn in den Kohlen der Bogenlampe). Besonders wässrige Lösungen von Fuchsin, Cyanin, Jodgrün zeigen die Erscheinung intensiv; geringere Wirkungen zeigen sich bei wässrigen Lösungen von salpetersaurem Kalium,

---

[1]) HALLWACHS, WIED. Ann. 33, pag. 301. 1888; WIED. Ann. 37, pag. 666. 1889.

[2]) STOLETOW, Beibl. 14, pag. 322. 1890.



Eosin, Hämatoxylin, Blauholz, Rothholz, Ameisensäure, Anilin. In ähnlicher Stärke wie bei den Metallen tritt das Phänomen ein bei Platten von Ebonit, Schwefel, Glas.[1]) Unwirksam sind Wasser, Aceton, Amylacetat, wässrige Lösungen von Chromsäure, Lackmus, übermangansaurem Kalium, Salpeter, Bromkalium. Es ist kein Zweifel, dass ein gewisser Parallelismus besteht zwischen der Empfindlichkeit eines negativ geladenen Körpers gegen Belichtung und seiner Absorptionsfähigkeit für ultraviolettes Licht. Nur Körper, welche ultraviolettes Licht absorbiren, werden bei negativer Ladung vom Lichte beeinflusst. Aber nicht jeder Körper, der ultraviolette Strahlen absorbirt, ist lichtempfindlich.

Elster und Geitel[2]) zeigten sodann, dass negative Ladungen auf gewissen besonders lichtempfindlichen Substanzen sogar durch das Sonnenlicht zerstreut werden. Dahin gehören Zink, amalgamirtes Messing und schwache Amalgame von Kalium und Natrium. Bei letzteren ist jedoch eine reine Oberfläche unerlässlich; entweder verwandten die Verfasser desshalb frei austretende Strahlen der Amalgame in atmosphärischer Luft, oder grössere freie Oberflächen in stark evacuirten Räumen. Eine solche Amalgamfläche nimmt eine negative statische Ladung im Sonnenlichte überhaupt nicht an; eine positive Ladung wird nicht nur aufgenommen, sondern auch unverändert beibehalten. Diffuses Tageslicht genügt.

Reines Quecksilber reagirt nicht. Unter den nicht metallischen Körpern hat die Balmain'sche Leuchtfarbe allein die Eigenschaft, negative Elektricität bei Bestrahlung mit Sonnenlicht zu verlieren.[3]) Nach den Versuchen von Stoletow[4]) ist ferner die entladende Wirkung des Lichtes *ceteris paribus* der Intensität der Lichtquelle und der Grösse der beleuchteten Stelle proportional. Sie ist auch bei sehr geringer negativer Ladungsdichte bereits merklich, ihre Grösse hängt von der Dichte ab und wächst mit ihr zunächst schneller als die Dichte, dann langsamer. Zwischen Belichtung und Beginn der Entladung liegt kein messbarer Zeitunterschied.

Besonders eingehend hat Righi die Erscheinung untersucht.

I. Beziehung der Lichtwirkung zur Oberflächengasschicht.

Hoor[5]) hatte behauptet, dass alle Vorgänge, welche die an der Oberfläche des geladenen Körpers kondensirte Gasschicht entfernen, die Zerstreuung durch Belichtung verhindern. Righi[6]) hat diese Behauptung widerlegt. Metallplatten, welche von ihrer Gasschicht vollständig befreit sind, zeigen die Erscheinung genau so, wie eine gewöhnliche Platte. Andererseits nimmt unzweifelhaft die Belichtung den Metallen einen Theil ihrer Gasatmosphäre. Belichtet man zum Beispiel eine Zn- oder Sn-Platte durch einen mit Ausschnitten versehenen Schirm, so zeigen sich nachher beim Behauchen Bilder, ähnlich wie die Moser'schen. Aber diese Bilder entstehen genau in derselben Weise bei positiver wie bei negativer Ladung. Oberflächengasschicht und Zerstreuung der Elektricität haben also nichts mit einander zu schaffen. Wenn überhaupt Gastheilchen die Fortführung der Elektricität bei Belichtung übernehmen, so müssen diese Theilchen dem freien Raum um die Metallplatte entstammen.

---

[1]) Righi, Rend. R. Acc. dei Lincei Bd. 4 I, pag. 691. 1888.

[2]) Elster und Geitel, Wied. Ann. 38, pag. 40, 497. 1889; Wied. Ann. 41, pag. 161.

[3]) Elster und Geitel, Wied. Ann. 38, pag. 40, 497. 1889.

[4]) Stoletow, Journ. d. russ. phys. chem. Ges. (7—8) 21, pag. 159. 1889; Beibl. 1890, pag. 322.

[5]) Hoor, Exner's Repertorium Bd. 25, pag. 91. 1889.

[6]) Righi, Exner's Rep. Bd. 25, pag. 380. 1889.



II. Wird eine negativ geladene Metallplatte durch eine Gypsplatte hindurch belichtet, so findet man nach kurzer Zeit die Gypsplatte negativ elektrisch.[1]) Die auf der geladenen Platte angehäufte Elektricität wird also durch die Belichtung nicht in eine andere Energieform umgesetzt, sondern nur an andere Orte übergeführt. RIGHI betrachtet desshalb den ganzen Vorgang als einen konvectiven. Durch eine sinnreiche Versuchsanordnung[2]) wird gezeigt, dass die Theilchen, welche als die supponirten Vehikel der Elektricität dienen, den Kraftlinien des Feldes folgen.

4) Zerstreuung positiver Ladungen durch das Licht.

BRANLY[3]) zeigte, dass durch Benutzüng der am stärksten brechbaren Strahlen auch positive Ladungen zerstreut werden. Versuchsanordnung: die Enden der sekundären Spirale eines grossen RUHMKORFF'schen Induktoriums waren zugleich mit den Belegungen einer Leydener Batterie und den Aluminiumspitzen eines Ausladers verbunden. Ein Elektroskop verliert sowohl positive als negative Ladung schnell unter dem Einflusse der im Auslader übergehenden Funken. Alle etwaigen Störungen elektrostatischer oder elektrodynamischer Art wurden unmöglich gemacht durch ein metallisches, zur Erde abgeleitetes Gehäuse, das Induktor und Auslader umschloss.

Genauere Messungen geschahen mit Hilfe des HANKEL'schen Elektrometers.

Bei 5 *cm* Abstand zwischen Funken und Versuchsplatte zerstreut sich die negative Ladung bei demselben Anfangspotential etwas schneller als die positive Ladung; zur Verwendung kamen gut polirte Platten aus Zn, Al, Cu, Cd, Bi. Mit wachsender Funkenlänge nimmt die Wirkung bei positiver Ladung schneller ab, als bei negativer.

Die Ansicht von RIGHI,[4]) dass die eben erwähnte Zerstreuung positiver Ladungen durch Belichtung von Fehlerquellen bedingt sei, scheint kaum gerechtfertigt.

5) Erzeugung positiver Elektricität durch Belichtung.

Zuerst hat HALLWACHS[5]) und kurz darauf RIGHI[6]) gezeigt, dass durch Belichtung positive Elektricität auf einem Leiter entstehen kann. Der Versuch wird einwandsfrei so ausgeführt, dass die zu untersuchende Metallplatte im Innern einer metallischen, zur Erde abgeleiteten Hülle sich befindet, deren Kontaktpotential gegen die Platte negativ ist. Dann hat nothwendigerweise von vornherein die Platte eine positive Ladung. Sobald durch ein in der Hülle befindliches Fenster das Licht einer Bogenlampe auf die Platte fällt, zeigt ein mit ihr verbundenes Electrometer eine Potentialerhöhung, d. h. ein Anwachsen der positiven Ladung an. Hätte dagegen die Hülle von Anbeginn positives Contaktpotential gegen die Platte, so hätte die beobachtete Potentialsteigerung durch Belichtung ebensowohl von einem Weggang negativer, als einer Schaffung positiver Elektricität herrühren können. Der Versuch kann noch übersichtlicher dadurch angeordnet werden, dass man Platte und Hülle aus demselben Metall wählt; auch dann zeigt das Elektrometer eine positive, durch die Belichtung erzeugte Ladung an.[7]) Die

[1]) RIGHI, Rend. R. Acc. dei Lincei Bd. 4 I., pag. 578. 1888.

[2]) RIGHI, Rend. R. Acc. dei Lincei Bd. 4 I, pag. 691. 1888; Bd. 6 I, pag. 151. 1890; Atti del R. Ist. Ven. (6) Bd. 7.

[3]) BRANLY, Compt. rend. 110, pag. 751. 1890.

[4]) RIGHI, EXNER's Repertorium 25, pag. 380. 1889.

[5]) HALLWACHS, WIED. Ann. 34, pag. 731. 1888; WIED. Ann. 40, pag. 332. 1890.

[6]) RIGHI, Rend. R. Acc. dei Lincei Bd. 4 II, pag. 16. 1888.

[7]) RIGHI, Compt. rend. 107, pag. 559. 1888.



elektromotorische Kraft der Strahlung hört erst auf, wenn eine bestimmte Ober flächendichte der positiven Ladung erreicht ist.[1]) Dieser Grenzwerth der Dichte hängt nur ab von der Natur des bestrahlten Körpers, der Temperatur und dem Druck der Luft, sowie der Intensität der Beleuchtung. Das Grenzpotential dagegen, auf das der Körper kommt, kann natürlich mit Form und Lage des Körpers sich ändern.[2])

Die besonders empfindlichen Metalle Zn rein, sowie amalgamirt und Aluminium nehmen positive Ladung auch im Sonnenlichte an.

Noch bequemer ist eine Versuchsanordnung, welche von RIGHI[3]) angegeben worden ist und seitdem von verschiedenen Beobachtern benutzt wurde. Eine vertikale Metallscheibe A ist einem parallelen Drahtnetz B in geringem Abstande gegenübergestellt. A wird mit dem einen, B mit dem andern Quadrantenpaar eines Elektrometers verbunden. Ausserdem ist A an Erde gelegt, die Nadel des Elektrometers wird mit 100 Elementen Cu, H_2O, Zn geladen. Wird auf einen Moment A auf das Potential der Erde gebracht, dann wieder isolirt und durch die Maschen des Netzes von Magnesiumlicht oder Bogenlicht getroffen, so weicht die Elektrometernadel aus der Ruhelage. Der Ausschlag wächst, bis ein bestimmter Grenzwerth erreicht ist. Der Endzustand wird um so schneller erreicht, je näher die Lichtquelle dem Plattensystem liegt. Besteht z. B. A aus Zink, B aus Messing, so ist der Ausschlag negativ. Auch wenn vor der Belichtung A irgend wie geladen war, stellt sich derselbe Endausschlag her. Wird A sehr nahe an B herangebracht, so ändert sich die, durch die Belichtung erzeugte Ablenkung nicht, wenn man nachträglich A und B von einander entfernt. Daraus schliesst RIGHI, dass durch die Belichtung beide Metalle auf gleiches Potential gebracht worden sind, dass also die beim Versuch beobachtete Ablenkung des Elektrometers das Contaktpotential A/B misst. In einer späteren Arbeit[4]) hat RIGHI nach dieser Methode eine Reihe von Contaktpotentialen in verschiedenen Gasen ermittelt. Das Contaktpotential ist für alle Combinationen von Metallen dasselbe in Kohlensäure, trockener und feuchter Luft. In Wasserstoff dagegen geben nur Combinationen von C, Bi, Sn, Cu, Zn dasselbe Contaktpotential wie in Luft; besteht dagegen A oder B aus Pt, Pd, Ni, Fe, so erhält man andere Werthe. So ist z. B. Zu/Pt in Luft = 1·12 Volts, in Wasserstoff 0·69 Volts. Befinden sich A und B in einem Gemenge von Luft und Ammoniak, so erhält man grössere Contaktpotentiale als in reiner Luft, wenn auch nur eines der Metalle Pt, Pd, Ni, Fe, Sn, Bi der Combination angehört. In allen Fällen kehrt in Luft nach einiger Zeit der normale Werth zurück. In Leuchtgas hat die Combination Pt/Cu das entgegengesetzte Zeichen wie in Luft.

Nach BICHAT und BLONDLOT[5]) wird die durch Belichtung entstehende positive Ladung wesentlich verstärkt, auf das 6—7fache, wenn man während der Belichtung einen kräftigen Luftstrom gegen die der Erregung unterliegende Platte treibt. Anblasen ohne Belichtung ist einflusslos. Die Erscheinung wird in dieser Anordnung so kräftig, dass man sie in der Vorlesung bequem demonstriren kann.[6])

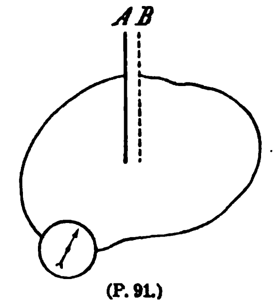
---

[1]) RIGHI, Rend. R. Acc. dei Lincei Bd. 4 II, pag. 66. 1888.
[2]) RIGHI, WIED. Ann. 41, pag. 505. 1890.
[3]) RIGHI, Rend. R. Acc. dei Lincei Bd. 4 I, pag. 185. 1888.
[4]) RIGHI, Rend. R. Acc. dei Lincei 5 I, pag. 860. 1889.
[5]) BICHAT und BLONDLOT, Compt. rend. 107, pag. 29, 557. 1888.
[6]) HALLWACHS, WIED. Ann. 40, pag. 343. 1890.



6) **Aktinoelektrischer Strom.**

Wie STOLETOW[1]) zeigte, kann man einen dauernden Strom erhalten durch die in 3) näher auseinander gesetzte lichtelektrische Erregung. Die einfache Versuchsanordnung soll durch das nebenstehende Schema verdeutlicht werden. *A* ist eine massive Metallplatte, *B* ein Netz aus anderem Metall; zwischen beiden bestehe eine Contaktpotentialdifferenz, so dass das Netz positiv wird. So lange durch das Netz hindurch die Platte belichtet wird, fliesst ein stetiger Strom durch das Galvanometer. In diesem aktinoelektrischen Strom spielt die Luft (oder die ihr beigemengten Partikeln) die Rolle eines schlechten Leiters. Der scheinbare Widerstand der Luft folgt dem OHM'schen Gesetze nicht. Die Stromstärke



(P. 91.)

wächst durch Temperatursteigerung sowie mit wachsender Elementenzahl. In verdünnter Luft[2]) wächst *ceteris paribus* der aktinoelektrische Strom mit abnehmendem Druck erst langsam, dann schneller bis zu einem Maximum; bei weiterer Verdünnung nimmt die Stromstärke bis zu einem endlichen Grenzwerth ab. Keine Wirkung der Belichtung ist vorhanden, wenn der Zwischenraum zwischen *A* und *B* statt eines Gases einen festen oder flüssigen Isolator enthält. Der Verfasser hält den Vorgang desshalb für einen konvectiven; über die primäre Ursache der elektromotorischen Erregung lässt sich Bestimmtes vorläufig nicht aussagen. Der aktinoelektrische Strom ist weiter der Intensität der Lichtquelle proportional.[3]) Endlich ist $\frac{1}{1000}$ Sekunde vollkommen ausreichend, um den Strom zur vollen Ausbildung zu bringen; die widersprechenden Versuche von BORGMANN[4]) (ein in dem oben gezeichneten Schema statt des Galvanometers eingeschaltetes Telephon schweigt, wenn in raschem Wechsel *A* belichtet und verdunkelt wird) erklären sich aus der Unempfindlichkeit des Telephons. Wird in das oben gezeichnete Schema noch eine galvanische Batterie eingeschaltet, so dass das Netz mit dem positiven, die Vollplatte mit dem negativen Pol verbunden ist, so entsteht bei Belichtung ebenfalls ein Strom. Z. B. gaben zwei DANIELL'sche Elemente bei einem Abstand von 2—3 *mm* zwischen Platte und Netz einen Ausschlag von 30—50 Skalentheilen am Galvanometer (1 Theil = 9·10 Ampère). War umgekehrt das Netz negativ, die Platte positiv, so war nur eine sehr geringe Wirkung zu verspüren. BRANLY[5]) hat diese letzten Versuche von STOLETOW[6]) weiter geführt. Auch er bildete einen einfachen Kreis aus einem Condensator, dessen eine Platte massiv, dessen andere Platte durchlöchert oder netzartig war, einer Batterie und einem Galvanometer von hohem Widerstande. Abstand der Condensatorplatten 0·6—1 *mm*. Sobald die massive Platte von den Funken eines Induktoriums belichtet wird, schlägt die Galvanometernadel aus. Der Ausschlag wächst langsamer als die Zahl der benutzten Elemente. Von 1·4—70 Volts ist der Strom stärker, wenn die belichtete Platte negativ ist. Aber je kleiner die Zahl der Elemente ist, um so näher liegen die Ausschläge einander, welche man bei Belichtung der positiven resp. negativen Platte erhält.

---

[1]) STOLETOW, Compt. rend. 106, pag. 1149. 1888; Journ. d. russ. phys. chem. Ges. (7 bis 8) 21, pag. 159. 1889; Beibl. 14, pag. 322. 1890.

[2]) STOLETOW, Journ. d. phys. (2), Bd. 9, peg. 468. 1890.

[3]) STOLETOW, Compt. rend. 108, pag. 1241. 1889.

[4]) BORGMANN, Compt. rend. 108, pag. 733. 1889.

[5]) BRANLY, Compt. rend. 110, pag. 110, 898. 1890.

[6]) STOLETOW, Compt. rend. 106, pag. 1149. 1888.

Dabei ist ein Abstand von 10 *mm* zwischen Funken und belichteter Platte vorausgesetzt. Wird dieser Abstand grösser, so nimmt der Strom immer mehr ab, welcher der Belichtung der positiven Platte entspricht und wird schliesslich unmessbar. Quarz absorbirt die Strahlen stärker, welche im letztgenannten Falle thätig sind; es scheinen hier also vorwiegend stärker brechbare Strahlen — welche von Quarz und Luft merklich absorbirt werden — zu wirken, als wenn die negative Platte belichtet wird.

7) Ueber den hemmenden Einfluss des Magnetismus auf lichtelektrische Entladungen.

Wie ELSTER und GEITEL[1]) nachgewiesen haben, wird in verdünntem Gase der Austritt negativer Elektricität aus einer belichteten Fläche (s. unter 3) im magnetischen Felde gehemmt. Der Versuch gelingt mit negativen Elektroden aus amalgamirtem Zink oder frisch geglühtem Platin in verdünnter Luft, Kohlensäure, Wasserstoff, Sauerstoff in Funkenlicht, sowie Tageslicht.

IX. Theorie der Gasentladungen.

1) Um die Erscheinungen mannigfaltiger Art zu erklären, welche wir als Entladungen durch Gasstrecken oder als elektrische Leitung in Gasen bezeichnen, sind im Wesentlichen die folgenden Hypothesen aufgestellt worden. Entweder nimmt man an, dass die Elektricität nur bewegt wird dadurch, dass die Materie, auf der sie sich befindet, ihren Ort wechselt. Wir wollen diese Anschauung als Convectionstheorie schlechthin bezeichnen. Wenn wir im Speciellen als die Träger der Elektricität, welche den Transport ausführen, die Gasmolekeln oder Theilchen fester und flüssiger Körper ansehen, wollen wir die Theorie reine Convectionstheorie nennen. Die Theorie dagegen, welche in vollkommener Analogie zur Elektricitätsleitung der Elektrolyte, die Annahme macht, dass die Ueberführung der Elektricität durch Ionen geschieht, mag Dissociationstheorie heissen. Endlich ist mit Erfolg der Versuch unternommen worden, eine Reihe von Erscheinungen, welche zu den elektrischen Vorgängen in Gasen gehören, zum Lichtäther in Beziehung zu setzen.

Es ist zur Zeit, meiner Ansicht nach, eine völlig ausreichende Erklärung aller einschlägigen Beobachtungen nach den genannten Hypothesen nicht möglich. Ich will versuchen, alle Argumente für und wider übersichtlich zusammenzustellen.

A. Reine Convectionstheorie.

2) G. WIEDEMANN und R. RÜHLMANN[2]) haben zuerst die Convectionshypothese aufgestellt. Nach ihnen sollte die Entladung in verdünnten Gasen durch die von den Elektroden abgeschleuderten, mit Elektricität geladenen Gas-Molekeln bedingt sein; beim Zusammentreffen mit andern Molekeln sollte ein Austausch der Ladung möglich sein. PULUY[3]) sah als Träger der convektiven Uebertragung die von den Elektroden losgerissenen Theilchen an, CROOKES[4]), sowie SPOTTISWOODE und MOULTON[5]) neigten der Ansicht von WIEDEMANN und RÜHLMANN zu.

3) Gegen eine solche convektive Elektricitätsleitung in verdünnten Gasen sprechen indess eine ganze Reihe von sicher beobachteten Thatsachen.

[1]) ELSTER und GEITEL, WIED. Ann. 41, pag. 166. 1890.
[2]) G. WIEDEMANN und R. RÜHLMANN, POGG. Ann. 145, pag. 394. 1872.
[3]) PULNY, Wien. Ber. 81, pag. 871. 1880.
[4]) CROOKES, Phil. Trans. 1879, part. I, pag. 135.
[5]) SPOTTISWOODE und MOULTON, Phil. Trans. 1880, part. I, pag. 580.



E. WIEDEMANN[1]) wies auf Versuche von WHEATSTONE[2]) und v. ZAHN[3]) hin. WHEATSTONE betrachtete das Bild eines 6 Fuss langen Entladungsrohres in einem Spiegel, der um eine zur Röhre parallele Axe in Rotation versetzt werden konnte. Das Aussehen des Bildes im rotirenden Spiegel unterschied sich in nichts von dem Bilde, wie es der ruhende Spiegel gab. Daraus konnte man berechnen, dass man den Gastheilchen im positiven Lichte Geschwindigkeiten von mindestens 200 Kilometern per Sekunde zuschreiben müsste, wenn man sie als Träger der Elektricität ansehen wollte. Solche grosse Geschwindigkeit ist an sich unwahrscheinlich; ihre Existenz wird aber direkt wiederlegt durch einen Versuch von v. ZAHN. Betrachtete er die Spectrallinien eines Entladungsrohres einmal in der Richtung der Rohraxe, das andere Mal senkrecht dazu, so war keine Verschiebung der Linien zu constatiren. Daraus folgt, dass die Gastheilchen im positiven Lichte Geschwindigkeiten über eine Meile nicht haben können.

Später haben E. WIEDEMANN und EBERT[4]) unter Benutzung der Methode der FRAUENHOFER'schen Minima 2. Klasse gezeigt, dass auch die in den Kathodenstrahlen leuchtenden Theilchen keine Geschwindigkeiten besitzen können, welche die mittleren in den umgebenden Gasräumen um mehr als 5 *km* übertreffen.

HITTORF[5]) führte durch den oberen Tubulus einer Luftpumpenglocke einen mit Spitze versehenen Draht ein. Dieser Draht bildete die eine, der Luftpumpenteller die zweite Elektrode. Isolirt stand auf dem Teller ein kleines Flugrädchen; die Flügel waren unter 45° gegen den Horizont geneigt. Bei grösseren Drucken wurde die Mühle durch den von der Spitze ausgehenden Luftstrom gedreht. Sobald jedoch soweit evacuirt war, dass im ganzen Luftraum der Glocke Glimmentladung vorhanden war, stand das Rädchen still. Auch daraus folgt, dass bei der Glimmentladung eine Fortführung von Gastheilchen fehlt.

HERTZ[6]) hat aus seinen Versuchen geschlossen, dass die Kathodenstrahlen durch convective Entladung nicht erklärt werden können, wenn man nicht Geschwindigkeiten zulassen will, welche elf Erdquadranten per Sekunde überschreiten.

4) Ist die Zersetzung der Elektricität in Luft gewöhnlicher Dichte ein convektiver Vorgang? COULOMB glaubte, dass die Abnahme der Ladung eines elektrisirten Conductors einmal herrührt von der mangelhaften Isolation der Stützen, andererseits aber von der Fortführung der Elektricität durch das umgebende Gas. HITTORF[7]) und WARBURG[8]) haben jedoch gezeigt, dass der Verlust bei mässigen Spannungen ausschliesslich auf Rechnung ungenügender Isolationsfähigkeit der Stützen zu setzen ist. Ferner hat NAHRWOLD[9]) durch sorgfältige Versuche nachgewiesen, dass Gase sich überhaupt nicht mit statischer Elektricität laden lassen sollen, falls sie völlig frei von Staub sind.

5) Mir scheint nach dem Vorhergehenden jede Möglichkeit ausgeschlossen, die elektrische Leitung der Gase durch eine Convection von Gastheilchen zu erklären. Wenngleich man zugeben muss, dass manche Erscheinung sich durch

1) E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 9, pag. 160. 1880; 10, pag. 202. 1880.
2) WHEATSTONE, POGG. Ann. 34, pag. 468. 1835.
3) v. ZAHN, WIED. Ann. 8, pag. 675. 1879.
4) E. WIEDEMANN und EBERT, WIED. Ann. 36, pag. 643. 1889.
5) HITTORF, WIED. Ann. 7, pag. 608. 1879.
6) HERTZ, WIED. Ann. 19, pag. 814. 1883.
7) HITTORF, WIED. Ann. 7, pag. 594. 1879.
8) WARBURG, POGG. Ann. 145, pag. 578. 1872.
9) NAHRWOLD, WIED. Ann. 5, pag. 460. 1878; 31, pag. 448. 1887.

die Convectionshypothese in einfacher Weise plausibel machen lässt, kann man nach so schwerwiegenden Widerlegungen doch nicht dabei stehen bleiben sondern muss nach anderen Erklärungen suchen. Es versteht sich von selbst, dass eine Convection durch feste Theilchen von sehr kleinen, aber doch endlichen Dimensionen zuzugeben ist. Dahin gehört erstens der Nachweis, dass Luft, in welcher ein Platindraht glüht, sich statisch laden lässt [NAHRWOLD[1])], weil nach BERLINER[2]) glühendes Platin verstäubt wird. Es wäre ferner möglich, dass die Convection der Elektricität durch nicht gasförmige Partikeln eine Rolle bei dem Einfluss des ultravioletten Lichtes auf elektrische Ladungen spielt.

Wie nämlich LENARD und WOLF[3]) gezeigt haben, vermag ultraviolettes Licht unter gewissen Bedingungen Zerstäubung herbeizuführen. Ihre Beobachtungsmethode war die des Dampfstrahls. Zn, Hg, Pt, Messing, Cu, Sn, Pb, Fe, Au, Ag werden bei negativer Ladung durch ultraviolettes Licht in abnehmendem Maasse zerstäubt, bei positiver Ladung nicht. Unelektrisch werden zerstäubt Cu, Ag, Au. Concentrirte Lösungen von Fuchsin und Methylviolett zeigen bei negativer Ladung kräftige Zerstäubung; positiv oder unelektrisch weisen sie keine Einwirkung des Lichtes auf. Eosin und Nigrosin werden nicht merklich zerstäubt. Aus diesen Daten scheint freilich ein gewisser Parallelismus zwischen Zerstäubung und Zerstreuung der Elektricität durch Bestrahlung hervorzugehen, aber ich würde doch Bedenken tragen, die Zerstäubung als die Ursache der Elektricitätszerstreuung aufzufassen. Mir scheint vielmehr, wie auch SCHUSTER[4]) annimmt, die Zerstäubung eine Begleiterscheinung des Elektricitätsverlustes zu sein, weil nach den Versuchen von LENARD und WOLF unelektrische Körper in geringerem Maasse der Zersteubung unterliegen, als negativ geladene.

6) E. WIEDEMANN und EBERT[5]) haben die Ansicht ausgesprochen, dass für den Uebergang der Elektricität in Gasen zwei wesentlich verschiedene Fälle zu unterscheiden seien. a) Der Elektricitätsverlust durch Entladungen, welche erst bei einer ganz bestimmten Dichte der Elektricität bezw. bei einem bestimmten Potentialabfall eintritt. b) Der Elektricitätsverlust, welcher bei jeder beliebigen noch so kleinen Spannung auf dem betreffenden Körper eintritt.

E. WIEDEMANN glaubt, dass beide Erscheinungen ganz verschiedenen Gesetzen gehorchen und ist daher auch der Meinung, dass in beiden Fällen die Ursache des Elektricitätsverlustes eine verschiedene sei. Im zweiten Falle setzt er Convection voraus. Meiner Meinung nach kann man, wie oben auseinandergesetzt ist, die Convectionstheorie nicht mehr als ausreichend ansehen. Ausserdem scheint mir der Gegensatz, den WIEDEMANN und EBERT zwischen den Erscheinungen unter a) resp. b) annehmen, kein principieller zu sein. Ich will versuchen, im Folgenden diese Anschauung näher zu begründen. Wenn ich recht verstehe, setzen WIEDEMANN und EBERT im Falle a) stets disruptive Entladungen voraus. Wir haben aber Glimmentladungen durch HITTORF, HERTZ, WARBURG kennen gelernt, welche vollkommen continuirlich verlaufen und doch ein grosses Potentialgefälle im Entladungsrohr erfordern. Ferner erblicken WIEDEMANN und EBERT einen wesentlichen Unterschied zwischen dem Einfluss des Lichtes auf die Funkenentladung (Versuche von HERTZ, E. WIEDEMANN und EBERT) und der Zerstreuung negativer Ladungen durch Belichtung (Versuche von

[1]) NAHRWOLD, WIED. Ann. 31, pag. 448. 1887.
[2]) BERLINER, WIED. Ann. 33, pag. 289. 1888.
[3]) LENARD und WOLF, WIED. Ann. 37, pag. 443. 1889.
[4]) SCHUSTER, Proc. Roy. Soc. 47, pag. 526. 1890.
[5]) E. WIEDEMANN und EBERT, WIED. Ann. 35, pag. 256. 1888.

HALLWACHS, RIGHI, BICHAT und BLONDLOT, STOLETOW). Bei den Versuchen von WIEDEMANN und EBERT blieb die Funkenentladung der Influenzmaschine discontinuirlich trotz Belichtung, während die Zerstreuung stetig erfolgt. Aber es fehlt der Beweis, dass die Discontinuität im ersten Falle in der Sache begründet ist; sie kann möglicherweise auch ihren Grund in der Benutzung der Influenzmaschine haben. So gut jede Glimmentladung der Influenzmaschine discontinuirlich ist, mit einer geeigneten constanten Batterie continuirlich, genau so gut ist es möglich, dass durch Belichtung auch der Elektricitätsübergang zwischen Elektroden in Luft von normaler Dichte continuirlich wird, sobald nur eine Stromquelle benutzt wird, welche grosse Elektricitätsmengen zu liefern vermag. Versuche in dieser Richtung scheinen mir erwünscht.

Was die elektrischen Vorgänge in Flammen betrifft, glauben WIEDEMANN und EBERT den Beweis der Discontinuität gebracht zu haben. Ich habe in dem Abschnitt über die Elektricitätsleitung der Flammen gezeigt, dass dieser Nachweis nicht in unzweifelhafter Weise erbracht ist.

B. Dissociationstheorie.

1) Die Dissociationstheorie ist für die Gase zuerst aufgestellt worden durch GIESE[1]) und hat später durch SCHUSTER[2]), ELSTER und GEITEL[3]) eine weitere Ausbildung erfahren.

In der Darstellung von ELSTER und GEITEL wird die Hypothese in folgender Weise zum Ausdruck gebracht. Eine Gasmolekel ist ein vollkommener Isolator für Potentialdifferenzen innerhalb gewisser Grenzen, welche durch die Dichte und vielleicht die Natur des Gases bedingt sind. Jede Molekel besteht aus zwei Ionen, welche gleiche und entgegengesetzte Elektricitätsmengen enthalten. Ein Uebergang der Elektricität von einer Molekel zu einer andern kann nur unter Austausch der Ionen erfolgen. Soll ein Gas leiten, so müssen seine Molekeln in Ionen dissociirt werden.

Die Dissociation kann herbeigeführt werden entweder durch elektrische Kräfte selbst, wenn die angewandte Potentialdifferenz gross genug ist, oder durch chemische Processe, durch Erhitzen, durch Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte.

2) Bei Entladung durch Spitzen, Funken, in GEISSLER'schen Röhren sind es starke elektrische Spannungen, welche die Ionen erzeugen. Gegensatz zur gewöhnlichen Elektrolyse, wo wir seit CLAUSIUS annehmen, dass Dissociation vorhanden ist, auch ohne dass elektrische Kräfte thätig sind. GIESE erklärt damit, dass ein bestimmtes Potentialgefälle nothwendig ist, damit ein Strom die Gasschicht durchsetzt.

3) SCHUSTER hat gezeigt, dass in einem Entladungsrohr, das nur Quecksilberdampf, absolut keine Luft enthält, trotzdem der Elektricitätsübergang unter Lichtentwicklung sich vollzieht. Da wir nun gewohnt sind, aus verschiedenen Gründen Quecksilberdampf als einatomig anzusehen, scheint mir, wenn man die Dissociationshypothese folgerichtig ausbauen will, die Nothwendigkeit vorzuliegen, beim Quecksilber eine Dissociation höherer Ordnung anzunehmen. Mir scheint dieser Schritt nicht allzu gewagt, weil doch der Quecksilberdampf ein ausgeprägtes Spektrum aufweist, also in dem einatomigen Molekel doch gewisse Bewegungen kleinerer Theile gegen einander vorausgesetzt werden müssen.

---

1) GIESE, WIED. Ann. 17, pag. 538. 1882; 37, pag. 576. 1889; 38, pag. 403. 1889.

2) SCHUSTER, Proc. Roy. Soc. 37, pag. 317. 1884.

3) ELSTER und GEITEL, WIED. Ann. 37, pag. 324. 1889.



WARBURG[1]) erklärt in seiner ersten Arbeit über die Glimmentladung das grosse Kathodengefälle aus einer an der Kathode stattfindenden chemischen Zersetzung durch die elektrischen Kräfte. Die gebildeten Zersetzungsprodukte sollen sich unter Wärmeproduction fortwährend wieder vereinigen. Der Zersetzung widersteht die Contaktwirkung der Kathode. Diese Contaktwirkung müsste in hohen Temperaturen sehr gering sein, weil nach HITTORF's Versuchen das Kathodengefälle sehr klein wird, wenn die Kathode auf Weissgluth gebracht wird.

WARBURG[2]) fand später, dass das Kathodengefälle in Quecksilberdampf von derselben Grössenordnung ist wie in Stickstoff und Wasserstoff. WARBURG scheut die Annahme einer Dissociation höherer Ordnung und spricht sich deshalb nicht entschieden für die Dissociationstheorie aus.

4) In den Fällen, wo der Uebergang der Elektricität durch Gase durch Erhitzen, chemischen Process, Bestrahlung eingeleitet wird, ist die Annahme berechtigt, dass heftige intramolekulare Bewegungen vorhanden sind, welche den Zerfall der Molekeln begünstigen. Die Ursache dieser molekularen Bewegungen ist hier nicht elektrischen Ursprungs. Die Ionen werden erzeugt, ob sie Gelegenheit finden Elektricität zu leiten oder nicht. Wir wollen der Reihe nach diese drei verschiedenen Vorgänge im Sinne der Dissociationstheorie erläutern.

5) Leitung erhitzter Gase.

Nach BECQUEREL sind einschlägige Versuche hauptsächlich von J. J. THOMSON[3]) angestellt worden, der vollkommen auf dem Boden der Dissociationshypothese steht. Er hat durch sorgfältige Versuche gezeigt, dass die Dämpfe von Br, J, Jodwasserstoff, Jodkalium, Salzsäure, Chlornatrium, Salmiak relativ gut leiten. Von diesen Dämpfen ist es theils bekannt, theils von THOMSON direkt nachgewiesen worden, dass sie in hohen Temperaturen dissociirt sind. Wasserdampf und Ammoniak dagegen zeigen sich als sehr schlechte Leiter, obwohl sie auch dissociirt werden. THOMSON hilft sich durch die Annahme, dass der Zerfall in der ersten Gruppe in Atome (Ionen) stattfinden soll, in der zweiten Gruppe in Molekeln (welche nicht elektrisirbar sind). Mir scheint aber diese Annahme *ad hoc* gemacht und chemisch durch nichts gerechtfertigt.

6) Die Elektrisirung von Gasen durch glühende Körper und die unipolare Leitung erhitzter Gase.

ELSTER und GEITEL[4]) nehmen an, dass Gasmolekeln in Berührung mit glühenden Körpern dissociirt werden. Im Momente der Trennung berührt das eine Ion den Körper und giebt seine Elektricität an ihn ab. Das andere Ion verlässt mit der entgegengesetzten Elektricität den glühenden Körper und kann gegebenen Falls Elektricität an einen Leiter, den es trifft, abgeben. Es liegt in der Natur des glühenden Körpers sowie des Gases begründet, ob das positive oder negative Ion im Moment der Spaltung entladen wird, d. h. die Frage nach dem Vorzeichen der Elektrisirung der Gase durch glühende Körper kann nur das Experiment entscheiden. Enthält das Gas vorwiegend positive Ionen, so wird es einen negativ geladenen Leiter rasch entladen, besitzt also negativ unipolares Leitungsvermögen. Gelangen analog vorwiegend negative Ionen von dem glühenden Körper in die Nähe eines positiven Conduktors, so wird ebenfalls rasch Entladung eintreten, das Gas ist positiv unipolar.

---

[1]) WARBURG, WIED. Ann. 31, pag. 545. 1887.

[2]) WARBURG, WIED. Ann. 40, pag. 1. 1890.

[3]) J. J. THOMSON, Phil. (5) 29, pag. 358, 441. 1890.

[4]) ELSTER u. GEITEL, WIED. Ann. 37, pag. 325. 1889.



7) Nach GIESE[1]) wird ein neben einer elektrisirten Flamme aufgestellter Conduktor mit der Elektricität der Flamme geladen, auch wenn er von den Flammengasen nicht getroffen werden kann. Die Erklärung leitet GIESE aus der Dissociationshypothese ab; mit der Flammenelektricität beladene Ionen verlassen die Flammen in der Richtung der Kraftlinien. GIESE hat auch eine Reihe anderer Erscheinungen an Flammen im Sinne der Dissociationstheorie erläutert. Er hebt ferner ausdrücklich hervor, dass zwar ein Ion mit einem andern seine Ladung austauschen kann, dass aber der absoluten Grösse nach die Ladung der Ionen unveränderlich anzunehmen sei.

Ferner wird man den Grund dafür, dass Kaliumdampf in Flammen die Leitungsfähigkeit wesentlich steigert, in der Leichtigkeit vermuthen, mit der Kalium schon in der Flammentemperatur sich dissociirt.

ELSTER und GEITEL[2]) fanden, dass Luft leitend wird nach Art der Flammengase, sobald sie durch Berührung mit feuchtem Phosphor ozonisirt wird. Die blosse Anwesenheit fertig gebildeten Ozons ist einflusslos. Nach der Dissociationshypothese ist die Ozonmolekel elektrisch neutral; während der Ozonbildung aber tritt Zerfall der Molekel ein und die entstehenden Ionen übernehmen die Leitung.

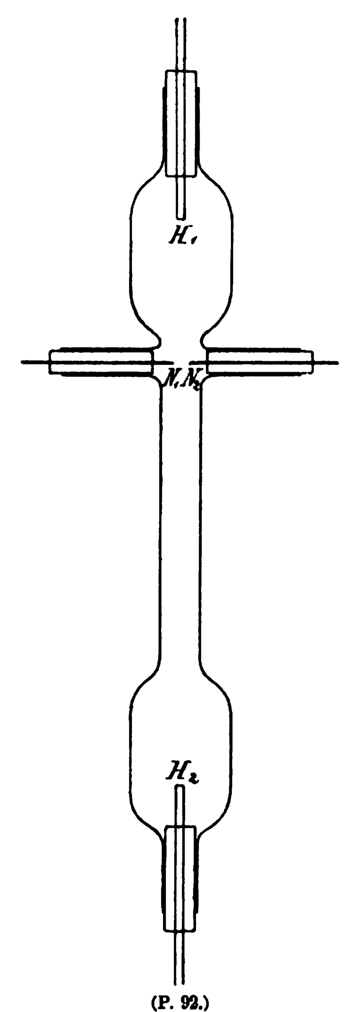
DESSAU[3]) hat nachgewiesen, dass in evacuirten Räumen unter dem Einfluss elektrischer Entladungen Verbindungen von Metallen entstehen können, welche ohne die Entladung nicht oder nur schwierig erzeugt werden können. Es gehören dahin Verbindungen des Goldes und des Platins. DESSAU erklärt den Vorgang durch die energischen Reactionsbedingungen des *status nascendi*, welcher während der Entladungen nach der Dissociationshypothese vorhanden ist.

8) Den Einfluss des Lichtes auf elektrische Vorgänge führt die Dissociationstheorie auf eine Zersetzung der Gastheilchen durch das ultraviolette Licht zurück. Die einzigen Versuche, welche den Nachweis einer solchen Dissociation beizubringen suchen, sind von ARRHENIUS[4]) angestellt. Wie in einem früheren Abschnitt ausgeführt worden ist, dürften diese Versuche für ein abschliessendes Urtheil nicht genügen. Zu Gunsten der Dissociationshypothese lässt sich die Thatsache anführen, dass die geladenen Substanzen, welche auf ultraviolettes Licht stark reagiren, dasselbe auch stark absorbiren, also lebhafte intramolekulare Schwingungen, welche zur Dissociation führen können, aufzuweisen haben.

9) Die Transversalentladungen. HITTORF[5]) (Fig. 92) schickte durch dasselbe Gasentladungsrohr gleichzeitig in zwei aufeinander senkrechten Richtungen zwei Ströme hindurch. Die Hauptelektroden H_1 und H_2 standen mit einer grossen Batterie von Chromsäureelementen in Verbindung; die Nebenelektroden $N_1 N_2$, zwei feine aus Capillaren 2—3 *mm* weit hervorragende Platindrähte von 2 *mm* gegenseitigem Abstand bildeten mit einer geringen Anzahl von Elementen, einem Spiegelgalvanometer und einem Commutator eine zweite Schliessung. Als im Hauptkreise 1000 Elemente und ein passender Widerstand eingeschaltet war, füllte das positive Licht den ganzen Querschnitt der 8 *mm* weiten Röhre. In der Nebenschliessung genügten dann bereits wenige Elemente, um einen merklichen Strom zu geben; Umkehr der Stromrichtung bedingte entgegengesetzten

1) GIESE, WIED. Ann. 38, pag. 403. 1889.
2) ELSTER u. GEITEL, WIED. Ann. 39, pag. 321. 1889.
3) DESSAU, WIED. Ann. 29, pag. 352. 1886.
4) ARRHENIUS, WIED. Ann. 33, pag. 638. 1888.
5) HITTORF, WIED. Ann. 7, pag. 614. 1879.



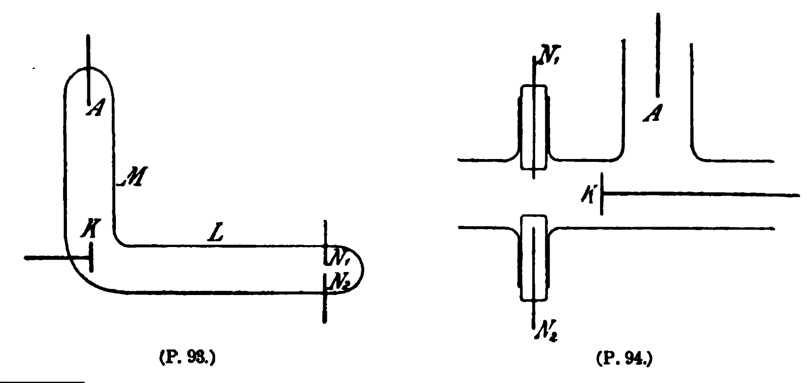


(P. 92.)

Ausschlag. Daraus scheint hervorzugehen, dass wir es in der Transversalschliessung nicht mit einer Abzweigung vom Hauptstrom zu thun haben. HITTORF schliesst daraus, dass die Molekeln eines Gases, während sie nach einer Richtung einen Strom fortpflanzen, ein wirkliches Leitungsvermögen besitzen, weil sie nunmehr nach jeder Richtung die geringste Potentialdifferenz entladen. Dieser Versuch ist jedoch nach G. WIEDEMANN, WARREN DE LA RUE und H. MÜLLER nicht einwurfsfrei. ARRHENIUS[1]) hat dem Versuche später eine Form gegeben, durch welche er zu beweisen hoffte, dass ein Gas durch Belichtung leitend wird. Die Form des Entladungsrohres ist schematisch hier wiedergegeben. A bezeichnet die Anode, K die Kathode des Hauptstroms, $N_1 N_2$ die Nebenelektroden. Bei hohen Verdünnungen durchsetzen die Kathodenstrahlen das ganze Rohr L. ARRHENIUS glaubte bei dieser Anordnung sicher zu sein, dass primärer und secundärer Stromkreis räumlich getrennt sind. Das Ergebniss war ganz ähnlich wie bei HITTORF.

E. WIEDEMANN und EBERT[2]) halten diese Versuche von ARRHENIUS nicht für einen Fortschritt gegenüber HITTORF. Nach ihnen biegt sich das positive Licht aus dem Schenkel M um das Knie; wie ein helles Band zieht es sich an der Glaswand entlang und verbindet sich vorn mit dem Glimmlicht. Die sekundären Elektroden sind also nicht vollkommen gegen die Wirkung des Hauptstromes geschützt.

Ihre eigenen Versuche sind mit dem untenstehend skizzirten Apparate ausgeführt. A bezeichnet die eine, K die andere Elektrode des Hauptstromes. Die Nebenelektrode N_1 ragt frei aus einem Glasrohr hervor, bis in die Nähe der Rohraxe, während das Ende von N_2 durch eine Röhre geschützt war.



(P. 93.) (P. 94.)

[1]) ARRHENIUS, WIED. Ann. 32, pag. 545. 1887.

[2]) E. WIEDEMANN und EBERT, WIED. Ann. 35, pag. 220. 1888.

Bei einem Theil der Versuche wurde eine Influenzmaschine benutzt. War so weit evacuirt, dass das Glimmlicht der Hauptentladung die Nebenelektroden umschloss, so gingen die Entladungen in dem sekundären Kreise viel leichter über, als wenn keine primäre Entladung im Entladungsrohr vorhanden war. Aber die Wirkung war je nach den Umständen verschieden. War K negativ, ebenso N_1, so war die Wirkung sehr stark; Wirkung schwach, wenn K negativ, N_1 positiv, etwas stärker, wenn K und N_1 positiv, sehr schwach, wenn K positiv, N_1 negativ.

Wurde eine Akkumulatorenbatterie von 500 Elementen zur Erzeugung des primären Stroms benutzt, so wurde am Galvanometer im sekundären Kreise bei successivem Aufsteigen von niederen zu höheren Spannungen zuerst kein merklicher Ausschlag beobachtet, bis dann plötzlich der Lichtbogen eintrat. Aus allen Versuchen wird geschlossen: Innerhalb einer in eine primäre Entladung eintauchenden mit einer Elektricitätsquelle verbundenen Funkenstrecke findet keine Leitung im gewöhnlichen Sinne statt. Man kann nicht ohne Weiteres von einem elektrolytischen Processe im Gasraume sprechen.

Dagegen lässt sich jedoch zweierlei einwenden. Erstens haben wir bei den gewöhnlichen Elektrolyten Fälle, wo erst oberhalb einer bestimmten durch die Polarisation bedingten elektromotorischen Kraft ein dauernder Strom entsteht. Es hat daher nichts Aussergewöhnliches, wenn man auch hier eine derartige Polarisation für möglich hält, welche die Ueberschreitung einer gewissen Potentialdifferenz erheischt. Ich würde auch darin keine principielle Schwierigkeit finden, dass wir genöthigt sind, dieser Polarisation bei Gasen einen viel grösseren Werth beizulegen, als bei Elektrolyten. Zweitens aber ist durch die Versuche von Wiedemann und Ebert gar nicht strikt bewiesen, dass ein merklicher Strom erst bei hohen Spannungen entsteht und dann bald in die Bogenentladung überspringt, weil ihr Galvanometer nach ihren eigenen Angaben unempfindlich war.

C. Aethertheorien.

1) E. Wiedemann[1]) hat in mehreren Arbeiten seine theoretischen Anschauungen niedergelegt. Wie die vorhergehenden Abschnitte zeigen, dürften seine Ansichten nicht in jeder Hinsicht anerkannt werden. Ich muss mich darauf beschränken, die wichtigsten Punkte anzuführen.

Nach Wiedemann wird die Elektricität, wie sie z. B. eine Influenzmaschine liefert, auf der Oberfläche der Elektroden zum Theil als freie Elektricität angehäuft und dort durch die Wechselwirkung zwischen ihr und den Metalltheilchen am Austritt in die Umgebung gehindert. Erst wenn die Dichte hinlänglich gross geworden ist, wird ein Ausgleich beider Elektricitäten möglich. Ausserdem erzeugt aber die Elektricität im umgebenden Medium eine dielektrische Polarisation in der Weise, dass die Aetherhüllen der einzelnen Gasmolekeln deformirt werden und während der Rotation der Molekeln um ihre Axen stets eine bestimmte Orientirung beibehalten. Sobald die Entladung eintritt, pflanzt sich zunächst die dadurch hervorgerufene plötzliche Aenderung der dielektrischen Polarisation von den Elektroden aus durch die Aetherhüllen der Gasmolekeln fort und versetzt sie dadurch in Schwingungen. Daneben kann freilich auch ein Uebergang freier Elektriktricät von Molekel zu Molekel stattfinden. Wie die Lichtstrahlen bei phosphorescirenden und fluorescirenden Körpern in den Aetherhüllen der Molekeln oscillatorische Bewegungen bedingen, deren lebendige Kraft

[1]) E. Wiedemann, Wied. Ann. 10, pag. 246. 1888.

beträchtlich grösser ist, als der Körpertemperatur entspricht, so geschieht es auch hier. Die Gase leuchten, wie E. WIEDEMANN[1]) und HASSELBERG[2]) gezeigt haben, unter dem Einfluss elektrischer Entladungen schon bei Temperaturen unter 100°. Durch die Zusammenstösse überträgt sich allmählich die das Leuchten bedingende Aetherbewegung auf die Massen der Molekeln selbst und bedingt so sekundär eine Erhöhung der Gesammttemperatur. Die durch die elektrischen Entladungen eingeleiteten Schwingungen können so stark werden, dass die Molekeln in Atome zerfallen.

E. WIEDEMANN hält also eine Dissociation als sekundäre Folge der durch die Entladung eingeleiteten Aetherschwingungen für zulässig, während die Dissociationstheorie darin die Grundvoraussetzung der elektrischen Leitung erblickt. Die Fortpflanzung der von der Kathode ausgehenden Kathodenstrahlen gehorcht nahezu den Gesetzen des Lichtes. In 3) soll das Wesen der Kathodenstrahlen eingehender Betrachtung unterworfen werden.

2) Auch GOLDSTEIN[3]) hat eine Aethertheorie der Entladungen aufgestellt. Die Entladung soll im freien Aether vor sich gehen. Das Vacuum wird als guter Leiter angesehen, das im Rohr enthaltene Gas als Hinderniss. Obgleich nach GOLDSTEIN nur der freie Aether die Leitung übernimmt, lässt sich doch erklären, wieso verschiedene Gase unter dem Einfluss der Entladungen verschiedene Spectren liefern. Die Entladung selbst als Bewegung des freien Aethers ist lichtlos. Diese Bewegung wird aber den Gasmolekeln und den sie constituirenden Atomen mitgetheilt und durch diese auf den intramolekularen Aether. Die neu erregten Aetherschwingungen endlich geben das Licht, das wir beobachten und welches von der specifischen Natur der Gasmolekeln abhängt.

Diese Theorie ist durchaus hypothetisch. Die Versuche, welche GOLDSTEIN[4]) anführt, um zu beweisen, dass die Gastheilchen an der Leitung nicht participiren, beruhen auf der Wirkung des Magneten auf den Entladungsvorgang. Die Erfahrung hat bisher gegen eine direkte Wirkung von Magneten auf den Aether (man denke an die Drehung der Polarisationsebene im magnetischen Felde) gesprochen; mir scheint daher die Annahme viel naturgemässer, dass in magnetisirten Gastheilchen die Entladung anders verläuft als in unmagnetischen. Erklärt ist damit freilich die Sache nicht. Man vergleiche damit die Betrachtungen in 3).

3) Das Wesen der Kathodenstrahlen.

Wie wir sahen, gehen geradlinig und nahezu senkrecht zur Kathode die Kathodenstrahlen von der Kathode aus, unbekümmert um die Lage der Anode. Ihre Länge ist verschieden je nach der Dichte des Gases; sie beträgt hier einige Centimeter, dort steigt sie bis zur Grössenordnung eines Meters. In Luft sind die Kathodenstrahlen blau, bei sehr geringer Dichte äusserst lichtschwach. Sie machen sich dann hauptsächlich bemerkbar durch die Phosphorescenz des Glases. Ein genäherter Magnet biegt die Kathodenstrahlen ungefähr so, als hätte man es mit einem vom Strom durchflossenen elastischen Leiter zu thun, dessen eines Ende an der Kathode befestigt, dessen anderes Ende frei beweglich ist. Man war desshalb früher allgemein der Ansicht, dass die Kathodenstrahlen die Bahn des Stromes bezeichnen. HERTZ[5]) hat diese Ansicht als irrig nachgewiesen,

---

1) E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 6, pag. 298. 1879; WIED. Ann. 10, pag. 202. 1880.

2) HASSELBERG, Beibl. 4, pag. 232. 1880.

3) GOLDSTEIN, WIED. Ann. 12, pag. 256. 1881.

4) GOLDSTEIN, WIED. Ann. 12, pag. 261. 1881.

5) HERTZ, WIED. Ann. 19, pag. 798. 1883



indem er direkt auf sinnreiche Weise die Stromlinien bestimmt hat. Es zeigte sich, dass an einzelnen Stellen die Kathodenstrahlen fast senkrecht zu den Stromlinien verlaufen. Einzelne Theile des Gasraumes sind lebhaft vom Kathodenlicht erhellt, obwohl in ihnen die Intensität der Strömung verschwindend klein ist. Aus alledem folgt, dass Stromlinien und Kathodenstrahlen nichts mit einander zu thun haben.

Ein kräftiger Magnet vermag, unmittelbar an das Rohr herangebracht, die Entladung überhaupt auszulöschen. Diese Wirkung findet jedenfalls nur auf das Medium statt, nicht auf den Strom. Die Kathodenstrahlen pflanzen sich in einem magnetischen Medium anders fort, als in einem unmagnetischen.

Daraus leitet Hertz die folgende wohlbegründete Vorstellung der Kathodenstrahlen ab. An sich sind sie lichtlos. Sie leuchten erst dadurch, dass sie absorbirt werden. Der folgende Versuch ist besonders instructiv. In ein 300 *mm* langes Rohr von 28 *mm* Weite war als Kathode eine kreisförmige Messingscheibe eingesetzt. Durch die durchbohrte Scheibenmitte war ein Glasrohr geführt, in dem sich die Anode befand. Ihr Ende ragte nur wenig über die Scheibe hervor. Die Evacuirung wurde so weit getrieben, dass am anderen Rohrende helle Fluorescenz durch die Kathodenstrahlen entstand. Die Stromlinien verlaufen bei der genannten Anordnung sicher in nächster Umgebung der direkt an einander grenzenden Elektroden. Am phosphorescirenden Ende befand sich ein Quecksilbertropfen. Wurde er erhitzt, so füllte sich das Rohrende mit rosaweissem Lichte, das die Quecksilberlinien im Spektrum zeigte. Die grüne Fluorescenz verblasste gleichzeitig und erlosch gänzlich, sobald die Dicke der Quecksilberdampfschicht über einen gewissen Betrag hinausging. Wurde durch einen Magneten den Kathodenstrahlen ein Weg gewiesen, so dass sie nicht durch den Dampf gingen, so hörte der Dampf auf zu leuchten und statt dessen phosphorescirte die getroffene Glaswand. Füllte sich durch weiteres Erhitzen und Destilliren ein immer grösserer Theil des Rohres mit Quecksilberdampf, so leuchtete von dem dampferfüllten Theile stets nur die der Kathode zugekehrte Strecke von 5—6 *cm* Länge, der dahinter liegende Rohrtheil blieb dunkel. Es erregen also die Kathodenstrahlen das Leuchten da, wo sie zuerst auf ein dichteres Medium treffen und von ihm absorbirt werden. Zu dieser Absorption genügt eine verschwindend dünne Schicht fester Körper, aber erst eine endliche Dicke für Gase. Je dichter das Gas, auf um so kürzere Strecke vermögen die Kathodenstrahlen dasselbe zu durchdringen. Dies ist wohl einer der Gründe, warum in dichteren Gasen das Kathodenlicht sich auf die nächste Nähe der Kathode beschränkt.

Auch eine Reihe anderer Erscheinungen spricht dafür, dass die Kathodenstrahlen von der eigentlichen Entladung unabhängig sind. Dahin gehört die Durchdringung der Schichten des positiven Lichtes durch die Kathodenstrahlen, die Reflexion der letzteren von der Anode, ihr ungehindertes Austreten aus engen Drahtgittern, welche die Anode bilden und die Kathode umschliessen. Es gehört dahin die Identität der Phosphorescenzspektren, welche derselbe Körper in den Kathodenstrahlen und im Sonnenlichte besitzt.

Die Annahme von Crookes[1]), dass die Phosphorescenz durch das Aufprallen von der Kathode abgeschleuderten Theilchen entsteht, ist unhaltbar.

Endlich hat Hertz[2]) bewiesen, dass die Kathodenstrahlen weder elektrosta-

---

[1]) Crookes, Phil. Trans. 1879; part. I, pag. 135.

[2]) Hertz, Wied. Ann. 19, pag. 809. 1883.

tische Kräfte in ihrer Umgebung veranlassen, noch durch äussere elektrostatische Kräfte beeinflusst werden.

E. WIEDEMANN[1]) hat diese fundamentalen Versuche von HERTZ als Basis zu einer Theorie der Kathodenstrahlen benutzt. Kathodenstrahlen sieht er an als Lichtstrahlen von sehr kurzer Schwingungsdauer. Die Schwingungen darin sind senkrecht gegen ihre Richtung. Mit diesen Hypothesen ist WIEDEMANN über das, was HERTZ bewiesen hatte, hinausgegangen, ohne weiteres Beweismaterial beibringen zu können.

4) E. WIEDEMANN und EBERT[2]) haben gefunden, dass bei Drucken, wo die Ausbildung der Kathodenstrahlen eine intensive ist, ein merklicher Einfluss der Belichtung auf den elektrischen Process nicht zu bemerken ist. WIEDEMANN[3]) erklärt dies in folgender Weise. Durch das ultraviolette Licht werden gewisse Schwingungen an der Kathode erzeugt. Sind diese bereits vorhanden (nämlich in den Kathodenstrahlen), dann fällt die Lichtwirkung nicht mehr ins Gewicht. In ähnlicher Weise wird die wesentliche Verbesserung des Leitungsvermögens einer Flamme durch Kaliumdampf auf die ultraviolette Strahlung des Dampfes zurückgeführt.

5) An der Kathode eines Entladungsrohres wird dem Uebergang der Elektricität ein ausserordentlich grosser Widerstand entgegengesetzt. E. WIEDEMANN und EBERT[4]) halten es für möglich, diesen Widerstand durch Veränderungen zu erklären, welche der freie Aether in der Umgebung der Kathode erleidet. Von ihnen angestellte Versuche konnten jedoch keine Veränderung der optischen Eigenschaften des Mediums auffinden.

D. Versuche zur Erklärung der Schichtenbildung.

1) RIESS[5]), DE LA RIVE[6]), BRÜCKMANN[7]), MOULTON und SPOTTISWOODE[8]) wollen die Schichtung des positiven Lichtes durch die Annahme von Schichten verschiedener Dichte und entsprechend verschiedener Leitungsfähigkeit erklären.

REITLINGER und ZERJAU[9]) setzen eine Theilung der Gasmasse in bewegte und ruhende Schichten voraus. An den Knotenpunkten sollen sich die schwerer beweglichen Stoffe sammeln. Die schlechter leitenden Schichten leuchten am intensivsten.

2) GOLDSTEIN[10]) glaubt, dass das Kathodenlicht, jedes Büschel von secundärem negativen Licht, sowie jede einzelne Schicht des positiven Lichts einen besonderen Strom repräsentirt, weil jeder dieser Theile unter dem Einfluss eines Magneten sich zu einer besonderen Curve krümmt. Wie wir gesehen haben, ist aber die Einwirkung des Magneten keine direkte, sondern wird nur auf das Medium ausgeübt. Ferner zeigt uns das Galvanometer, dass bei einer continuir-

---

1) E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 20, pag. 781. 1883.
2) E. WIEDEMANN und EBERT, WIED. Ann. 35, pag. 217. 1888.
3) E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 35, pag. 255. 1888.
4) E. WIEDEMANN u. EBERT, WIED. Ann. 36, pag. 643. 1889.
5) RIESS, POGG. Ann. 106, pag. 77. 1859.
6) DE LA RIVE, Compt. rend. 56, pag. 669. 1863.
7) BRÜCKMANN, Diss. Amsterdam. Beibl. 6, pag. 256. 1882.
8) MOULTON und SPOTTISWOODE, Proc. Roy. Soc. London 32, pag. 385. 1881; Beibl. 7, pag. 725. 1883.
9) REITLINGER u. ZERJAU, Sitz.-Ber. der Wiener Ak. 46, pag. 352. 1862.
10) GOLDSTEIN, WIED. Ann. 11, pag. 831. 1880.



lichen Glimmentladung doch wirklich Elektricität am einen Ende in das Rohr ein-, am andern Ende austritt. Siehe auch PULUJ[1]).

3) E. WIEDEMANN[2]) erklärt die Schichtenbildung dadurch, dass die von der Anode ausgehende dielektrische Polarisation in der Nähe der Kathode reflektirt wird; durch Interferenz sollen Stellen maximaler und minimaler Bewegung entstehen; erstere leuchten, die letzteren nicht.

Vorläufig existirt keine befriedigende Erklärung der Schichten des positiven Lichtes. FR. STENGER.

Thermoelektricität.

I. Allgemeine Uebersicht.

1) Bei Versuchen, die SEEBECK im Jahre 1821 anstellte über die Rolle, welche verschiedenen Metallen zufällt bezüglich der elektromotorischen Kraft in galvanischen Elementen, stiess er auf Erscheinungen, welche anzudeuten schienen, dass auch zwei Metalle, ohne Mitwirkung eines feuchten Leiters, einen Strom liefern könnten. Zwei Metalle, welche er in den gewöhnlichen galvanischen Ketten mit Kupfer verbunden in manchen Stücken abweichend und veränderlich gefunden hatte, wählte er zu den ersten Versuchen: Wismuth und Antimon. Eine Scheibe von Wismuth lag auf einer Scheibe von Kupfer; zwischen die beiden Enden wurde ein einfacher Multiplicator (ein in den Meridien gestellter spiralförmig gewundener Kupferstreifen von 13 *m* Länge) gebracht. Die Magnetnadel zeigte eine Abweichung. Eine Antimonscheibe an Stelle der Wismuthscheibe gebracht, zeigte entgegengesetzte Wirkung; andere Metalle keine oder nur geringe. Weitere Verfolgung der Erscheinung führte zu der Vermuthung, dass die Wärme der Hand wesentliche Bedingung gewesen sei. Dies bestätigte sich. SEEBECK zeigte nun in der Hauptsache das Folgende[3]):

Ein Strom (Thermostrom) entsteht, wenn zwei Metalle zu einem Kreis geschlossen sind, und die beiden Contactstellen eine Temperaturdifferenz besitzen. Abkühlung der einen Stelle wirkt wie Erwärmung der anderen. Bei kleiner Temperaturdifferenz ist der Strom derselben ungefähr proportional. Ein aus zwei Metallen hergestellter geschlossener Drahtbügel, frei beweglich aufgehängt, stellt sich, wenn er an einer Löthstelle erwärmt wird, wie eine Magnetnadel ein. Die verschiedenen Metalle verhalten sich in ihrer Wirkung verschieden und lassen sich hinsichtlich derselben in eine Reihe anordnen, die aber mit der Spannungsreihe für galvanische Erregung nicht gleich verläuft; am einen Ende derselben steht Wismuth, am anderen Antimon und Tellur. Geringe Verunreinigungen ändern aber die Stellung in der Reihe sehr oft erheblich. Eine Reihe Schwefelmetalle geben gleichfalls Thermoströme; Bleiglanz steht noch oberhalb des Wismuths; unterhalb des Antimons liegen Kupferglanz und Buntkupfererz. — Harter und weicher Stahl verhalten sich verschieden. — Bei grösserer Temperaturdifferenz kann sich die Stromrichtung umkehren[4]) (l. c. pag. 264). — Auch in

[1]) PULUJ, Sitz.-Ber. der Wiener Akad. Bd. 83, pag. 411. 1881.

[2]) E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 20, pag. 788. 1883.

[3]) SEEBECK, GILB. Ann. 73, pag. 115, 430. 1823. POGG. Ann. 6, pag. 1, 133, 253. 1826.

[4]) Fälschlich meist CUMMING zugeschrieben.

Kreisen, die nur aus einem Metall bestehen, kann durch Erwärmen ein Strom hervorgebracht werden. Dieser ist in manchen Fällen von Strukturverschiedenheiten bedingt (in gegossenen Wismuth- und Antimonringen, deren eine Hälfte langsamer abkühlte und dem entsprechend eine andere Krystallisation zeigte, als die andere); in anderen [z. B. aus durch Cupellation gereinigtem Silber (l. c. pag. 254)] Fällen mag diese Erklärung zweifelhaft sein.

Die SEEBECK'sche Reihe geben wir nicht, da sie nicht auf genauen Messungen beruht. —

2) Definition von thermoelektrisch-positiv. Der Strom geht bei Bi — Cu durch die erwärmte Löthstelle von Wismuth nach Kupfer. Indem man alles auf die höher temperirte Stelle bezieht, pflegt man danach das Wismuth als negativ gegen das Kupfer zu bezeichnen. Stets wird also als positiv dasjenige Metall bezeichnet, zu welchem der Strom durch die erhitzte Stelle hinfliesst.

3) Die Wirkung von Combinationen, in welchen mehrere Metalle enthalten sind und in denen die Löthstellen von einander verschiedene Temperaturen haben, ergiebt sich, sobald sie für die Einzelcombinationen bekannt sind. Man hat nur zu beachten, dass alle Partien des Kreises, auf denen constante Temperatur herrscht, einfach aus dem Kreis können herausgeschnitten gedacht werden.

4) BECQUEREL[1]) verfolgte (1826) bei einer grösseren Zahl von Combinationen den Zusammenhang zwischen Temperatur und elektromotorischer Kraft durch genauere Messungen. Er fand, dass nicht allein die Temperaturdifferenz entscheidend ist; dass die elektromotorische Kraft derselben nicht proportional ist, sondern langsamer als diese wächst, insbesondere dass bei Fe/Cu von 0 bis 140° die elektromotorische Kraft nahezu gleichmässig wächst, dann langsamer, bei ca. 300° ein Maximum erreicht und dass bei noch grösserer Temperaturdifferenz (die eine Löthstelle in eine Flamme gebracht) der Strom sein Zeichen umkehrt.

5) Dass umgekehrt ein galvanischer Strom, welcher die Contactstelle zweier Leiter durchfliesst, je nach seiner Richtung eine verschiedene Erwärmung daselbst hervorbringt, wurde zuerst von PELTIER[2]) (1834) bemerkt. Er wollte die Stellung von Wismuth und Antimon in der Reihe der Leitungsfähigkeiten ermitteln und hatte sich zu dem Ende kleine Stäbchen von 45 *mm* Länge und $1\frac{1}{2}$ *mm* Durchmesser aus Eisen, Zink, Blei, Wismuth, Antimon etc. hergestellt. Ferner einen Multiplicator mit astatischer Nadel, welcher aus einer einzigen Windung einer Kupferlamelle von 1 *cm* Breite bestand. Als Stromquelle benutzte er ein Zink-, Kupfer-, Thermoelement, dessen eine Löthstelle um 10° erwärmt war. In seinen Stromkreis brachte er der Reihe nach die verschiedenen Metallstäbchen und beobachtete die Ablenkung der astatischen Nadel; wir wollen annehmen, sie habe nach links ausgeschlagen. Immer aber, sobald er das Wismuthstäbchen statt der anderen einschaltete, ging die Ablenkung nach rechts, auch nachdem er alle äussere Wärmezufuhr nach Möglichkeit glaubte ausgeschlossen zu haben (was aber voraussichtlich doch nicht gelungen war), so dass er auf eine Temperaturänderung an den Enden des Wismuthstabes und einen dadurch hervorgebrachten secundären Strom schloss. Diese Beobachtung veranlasste ihn, die Temperaturänderung in einem vom Strom durchflossenen Leiter zu studiren, zunächst unter Benutzung zweier Thermoelemente, die als Differentialthermometer

[1]) BECQUEREL, Ann. chim. Phys. 31, pag. 386. 1826.

[2]) PELTIER, Ann. chim. Phys. 56, pag. 371. 1834.



dienten. Er zeigte dann, dass die beiden Löthstellen verschieden stark erwärmt werden, dass sich die eine sogar abkühlen kann, je nach der Stromrichtung. Er bestätigte dies auch durch direkte thermometrische Versuche und endlich mit seinem Kreuz; d. h. er leitete den Strom durch die Contactstelle zweier über Kreuz in ihrer Mitte verlötheten Metalle, unterbrach ihn dann und schloss einen anderen Kreis, welcher die beiden anderen Kreuzarme und einen Multiplicator enthielt. PELTIER entging aber die Reciprocität zu den thermoelektrischen Erscheinungen; auch gab er den Sinn des Stromes für Wismuth und Antimon unrichtig an, wie dies MOSER[1]) bemerkte. Zu erinnern ist übrigens daran, dass schon CHILDREN[2]) eine verschiedene Erwärmung an den beiden Contactstellen Hg/Pt beobachtet hatte.

Dass die PELTIER'sche Temperaturänderung der ersten Potenz der hindurchgeleiteten Stromstärke proportional sei, zeigte QUINTUS ICILIUS (1853) für eine Bi/Sb-Thermosäule durch genaue und umsichtige Versuche[3]); auch fand er den erregten Thermostrom entgegengesetzt zu dem hindurchgeschickten gerichtet.

6) Eine theoretische Behandlung wurde ungefähr gleichzeitig von CLAUSIUS[4]) und W. THOMSON[5]) begonnen. Beide machen die Annahme, dass Thermostrom und PELTIER'sche Wärme durch einen umkehrbaren Process mit einander verknüpft sind, wenn auch gleichzeitig und von ihnen untrennbar nicht reversibele Vorgänge (vor allem Wärmeleitung) stattfinden. Der gemeinsame Ausgangspunkt beider Theorien lässt sich am einfachsten wohl in der folgenden Form herausschälen. Angenommen, man habe ein Thermoelement, dessen Löthstellen die absoluten und sehr wenig von einander verschiedenen Temperaturen ϑ und θ besitze. Wir beobachten dann erfahrungsmässig eine elektromotorische Kraft E von der Form

$$E = \alpha(\theta - \vartheta).$$

Dabei mag $\alpha = f(\theta, \vartheta)$ gedacht sein.

Hat der Strom des Thermoelements eine Elektricitätsmenge M durch die Combination hindurchgetrieben, so ist im Stromkreis die elektrische Arbeit

$$L = EM = \alpha(\theta - \vartheta)M$$

geleistet worden. Da keine anderen Energiequellen als Wärme hierfür zur Verfügung stehen, so muss eine äquivalente Wärmemenge $Q - q$ verschwunden sein. Daher (wenn J das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit bezeichnet)

$$Q - q = J\alpha(\theta - \vartheta)M. \tag{1}$$

Angenommen, es werde Wärme nur an der höher temperirten Löthstelle θ aufgenommen und ebenso nur an der Löthstelle ϑ solche abgegeben, so muss auch

$$\frac{Q}{\theta} - \frac{q}{\vartheta} = 0 \tag{2}$$

sein. Aus beiden Gleichungen folgt aber

$$Q = J \cdot \alpha \cdot M \cdot \theta \tag{3a}$$

und ebenso

$$q = J \cdot \alpha \cdot M\vartheta. \tag{3b}$$

Dies sind die Ausdrücke für die PELTIER'sche Wärme; denn diese Wärmemengen müssen offenbar immer bei Stromdurchgang eintreten, gleichgültig,

[1]) MOSER, DOVE's Repertorium 1, pag. 354. 1837.

[2]) CHILDREN, GILB. Ann. 52, pag. 369. 1815.

[3]) v. QUINTUS ICILIUS, POGG. Ann. 89, pag. 377. 1853.

[4]) CLAUSIUS, POGG. Ann. 90, pag. 513. 1853.

[5]) W. THOMSON, Trans. R. Soc. Edinburgh. Vol. 21. 1854.

welchen Ursprung der Strom haben mag; daher könnte in (3a) α nur $f(\theta)$, in (3b) nur $f(\vartheta)$, d. h. es muss constant sein.

Die Hypothese, dass nur zwei Wärmequellen im Kreise seien, führt daher zu dem Schluss, dass die elektromotorische Kraft des Thermostromes für ganz beliebige Temperaturdifferenzen derselben proportional sein müsste.

Die Erfahrung zeigt nun, dass dies nicht der Fall ist; folglich kann der Process nicht nur zwischen zwei Temperaturen arbeiten; es muss auch noch an Stellen, welche zwischen θ und ϑ temperirt sind, reversibele Wärme aufgenommen oder abgegeben werden, d. h. auch in einem einzigen, ungleich erwärmten Metall müssen bei Stromdurchgang je nach der Richtung des Stroms Temperaturerhöhungen oder Temperaturabnahmen entstehen. Diese Wärme soll als THOMSON-Effekt bezeichnet werden. THOMSON nennt es eine Fortführung von Wärme durch Elektricität. Wird beim Durchgang eines Stromes von heiss nach kalt die Temperatur der einzelnen Stellen erhöht, so wollen wir von positivem THOMSON-Effekt sprechen; im entgegengesetzten Fall heisse er negativ. THOMSON zeigte in vielfach geänderten Versuchsanordnungen nach langen vergeblichen Bemühungen, dass Eisen negativen und ziemlich starken, Kupfer schwachen positiven Effekt habe.

THOMSON's Versuchsergebnisse wurden bestätigt und erweitert durch LE ROUX (1867).

7) Ueber die Deutung des THOMSON-Effekts waren aber die Ansichten verschieden. CLAUSIUS, und seiner Auffassung neigten die meisten deutschen Physiker zu, betrachtete diese in einem ungleich erwärmten Metall auftretenden elektromotorischen Kräfte gewissermaassen nur als Störungen; indem das Metall durch das Erwärmen seine Structur ändere und daher (wie hartes und weiches Metall) nicht mehr das gleiche sei. Auf diese Weise würden freilich eine grosse Zahl weiterer Contactstellen, wo verschiedene Leiter bei verschiedenen Temperaturen zusammenstossen, eingeschaltet. Der Einfluss, den dauernde Härtung oder auch nur vorübergehende longitudinale Streckung oder seitliche Pressung auf das thermoelektrische Verhalten ausüben, war an vielen Beispielen, mit SEEBECK's Beobachtungen angefangen, bekannt. Dass aber der THOMSON-Effekt nicht von Structuränderungen in diesem Sinne bedingt sei, wurde durch die Versuche des Referenten[1]) erwiesen. Er fand, dass auch in Thermoelementen, welche lediglich aus geschmolzenen Metallen bestanden, die thermoelektromotorische Kraft keineswegs der Temperaturdifferenz proportional sei; im Gegentheil scheint sie in diesen eine noch complicirtere Function derselben sein zu können, als in den meisten festen Metallen. Es muss also auch in flüssigen Metallen THOMSON-Effekt bestehen und der Verfasser gab auch die ungefähre Grösse desselben für Quecksilber an. Diese Voraussicht fand bald durch Versuche HAGA's[2]), welche unabhängig von dem Resultate des Verfassers begonnen waren, ihre direkte Bestätigung.

Wir müssen demnach als bewiesen ansehen, dass auch in einem flüssigen Metall eine Temperaturdifferenz von einer polaren elektrischen Ladung begleitet ist. Wenn man auch dann noch von Strukturunterschieden reden will (indem man diesen Begriff immer mehr verfeinert[3]), so kann man darunter thatsächlich nur diejenige Aenderung verstehen, welche mit jeder Temperaturänderung eines Körpers unzertrennlich verbunden ist. Zweckmässiger wäre es aber wohl, das

---

[1]) BRAUN, Sitzber. Berl. Akad. 18, pag. 289. 1885.

[2]) HAGA, WIED. Ann. 28, pag. 179. 1886.

[3]) Vergl. z. B. BUDDE, WIED. Ann. 30.



Wort Strukturänderung nur in dem Sinne beizubehalten, dass mit ihm eine die thermische Zustandsänderung überdauernde und daher experimentell greifbare Aenderung von Eigenschaften gemeint würde.

8) Die Theorie, welche von einer Reihe thatsächlich stattfindender Vorgänge absieht, ist in den letzten Jahren wieder von verschiedenen Seiten in Angriff genommen, strenger ausgebaut und ihre Consequenzen verfolgt werden. Auf diese für ein Excerpt bisweilen kaum geeignete Arbeiten werden wir hier nur verweisen. Wir geben nach dieser flüchtigen Uebersicht eine Darstellung der Erscheinungen, ohne uns in derselben an die historische Entwickelung im Weiteren zu halten.

II. Speciellere Behandlung.

9) W. THOMSON's Theorie[1]) für nicht krystallinische lineare Leiter. Der Leiter bestehe aus n verschiedenen Metallen, im ganzen $n+1$ Theilen, von denen der erste und letzteaus demselben Metall gebildet sei; die äussersten Enden E und E' sei auf der gleichen Temperatur T_0. Es seien T_1, T_2, T_3 etc. die Temperaturen der verschiedenen Löthstellen, Π_1, Π_2, Π_3 etc. die an ihnen erzeugten oder absorbirten Wärmemengen (PELTIER-Effekte), wenn der Einheitsstrom während der Zeiteinheit sie durchfliesst; ferner seien $\gamma\sigma_1\,dt$, $\gamma\sigma_2\,dt$, $\gamma\sigma_3\,dt$ etc. die Wärmemengen, welche in jedem der verschiedenen Metalle während der Zeiteinheit entwickelt werden, wenn der kleine Strom γ (so dass die JOULE'sche Wärme vernachlässigt werden kann) von einer Stelle mit der Temperatur $t+dt$ zu einer solchen von der Temperatur t fliesst; σ_1, σ_2, σ_3 etc. nennt THOMSON, ohne damit weitere hypothetische Vorstellungen verknüpfen zu wollen, die specifischen Wärmen der Elektricität in den verschiedenen Metallen. Es ist angenommen, dass weder Querschnittsänderungen noch die Art der Temperaturvertheilung auf die Werthe von σ einen Einfluss habe, sondern dass sie lediglich Temperaturfunctionen sind. Wäre dies nicht so, so müsste auch in einem einzigen homogenen Leiter ein Thermostrom hervorgebracht werden können. Die vielen Thatsachen, welche wirklich die Existenz eines solchen Stromes zu beweisen scheinen, sollen später erwähnt werden. Sie sind wohl alle auf andere Ursachen zurückzuführen. Schälen wir nun aus den thatsächlich in der Thermokette verlaufenden die reversibelen heraus und wenden auf sie die beiden Hauptsätze der Thermodynamik an, so erhalten wir, wenn F die Stromenergie, J das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit bedeutet,

$$F = J\left[\Pi_1 + \Pi_2 + \ldots + \Pi_n - \int_{T_1}^{T_0} \sigma_1\,dt - \int_{T_2}^{T_1} \sigma_2\,dt - \ldots - \int_{T_n}^{T_{n-1}} \sigma_n\,dt - \int_{T_0}^{T_n} \sigma_1\,dt\right], \quad (1)$$

$$\frac{\Pi_1}{T_1} + \frac{\Pi_2}{T_2} + \ldots + \frac{\Pi_n}{T_n} - \int_{T_1}^{T_0} \frac{\sigma_1}{t}\,dt - \int_{T_2}^{T_1} \frac{\sigma_2}{t}\,dt - \ldots - \int_{T_n}^{T_{n-1}} \frac{\sigma_n}{t}\,dt - \int_{T_0}^{T_2} \frac{\sigma_1}{t}\,dt = 0. \quad (2)$$

Besteht der Kreis nur aus 2 Metallen, so gehen die Gleichungen über in

$$F = J\int_{T_1}^{T_2} \left[\frac{\partial \Pi}{\partial t} + (\sigma_1 - \sigma_2)\right] dt, \quad (1a)$$

$$0 = \int_{T_1}^{T_2} \left[\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\Pi}{t}\right) + \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{t}\right] dt. \quad (2a)$$

---

[1]) Zusammenstellung in W. THOMSON, Math. und Phys. Papers. Cambridge 1882. Vol. I, pag. 232 ff. Vol. II, pag. 192 ff.

Da T_1 und T_2 willkürlich sind, so muss sein

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\Pi}{t}\right) + \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{t} = 0 \tag{3}$$

oder

$$\sigma_1 - \sigma_2 = \frac{\Pi}{t} - \frac{d\Pi}{dt}. \tag{4}$$

Dies in F substituirt, giebt

$$F = J\int_{T'}^{T} \frac{\Pi}{t}\, dt. \tag{5}$$

Für eine sehr kleine Temperaturdifferenz τ ist

$$\Pi(T) - \Pi(T') = \frac{d\Pi}{dt}\tau,$$

$$\int_{T_1}^{T} (\sigma_1 - \sigma_2)\, dt = (\sigma_1 - \sigma_2)\,\tau.$$

Daher wird (1 a)

$$F = J\left(\frac{d\Pi}{dt} + \sigma_1 - \sigma_2\right)\tau, \tag{6}$$

oder nach (4) resp. (5) auch

$$F = J\frac{\Pi}{T}\tau. \tag{7}$$

Wenn $\sigma_1 - \sigma_2 = 0$ wäre, so würde nach (3)

$$\frac{\Pi}{T} = Const$$

und

$$F = J \cdot \frac{\Pi}{T}(T - T')$$

werden; erinnert man sich, dass $F = E \cdot M$ ist, wo E die elektromotorische Kraft, M die durchgegangene Elektricitätsmenge bedeutet, die wir aber hier $= 1$ angenommen haben, so führt dies auf die frühere einfache Relation zurück.

Wenn wir uns gestatten in dem Temperaturinterwall τ die Functionen $\frac{d\Pi}{dt}$ und $\sigma_1 - \sigma_2$ constant zu betrachten, so lassen die Gleichungen (6) und (7) eine einfache Deutung zu. Setzen wir $M = 1$ und daher F numerisch gleich E; endlich $E = \alpha\tau$, wo α eine unmittelbar ersichtliche Bedeutung hat, so wird

$$E = J \cdot \frac{\Pi}{T}\tau = \alpha\tau; \tag{7 a}$$

daher

$$\Pi = \frac{1}{J}T \cdot \alpha = \frac{1}{J}T \cdot \frac{dE}{dt}. \tag{7 b}$$

Diese Gleichung ist allgemein gültig, Differenzirbarkeit von E vorausgesetzt. Sie zeigt, dass die Peltier-Wärme für $\frac{dE}{dt} = 0$, d. h. für die Löthstelle, welche auf der neutralen Temperatur liegt, verschwindet.

Ferner wird

$$\sigma_1 - \sigma_2 = \frac{\Pi}{t} - \frac{d\Pi}{dt} = -\frac{1}{J}\, t\, \frac{d^2E}{dt^2}, \tag{6 a}$$

wie sich unter den gemachten Voraussetzungen auch aus der allgemein gültigen Gleichung

$$\int_{T_1}^{T} \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{t}\, dt = \frac{\Pi'}{T'} - \frac{\Pi}{T} = \frac{1}{J}\left[\left(\frac{dE}{dt}\right)_{T_1} - \left(\frac{dE}{dt}\right)_{T}\right]$$

ableitet.

10) Da immer die Differenz der »specifischen Wärmen« in die Gleichung eingeht, so lässt sich aus den thermoelektrischen Kräften eines Paares noch nichts über die Einzelwerthe aussagen. Auf die Versuche von THOMSON, welche den nach ihm später benannten Effekt unzweifelhaft zeigten, sei hier nur hingewiesen[1]), weil sie durch die späteren von LE ROUX[2]) überholt worden sind. Des letzteren Methode ist im Wesentlichen die folgende. Zwei gleiche Stäbe vom rechteckigen Querschnitt aus demselben Metall liegen horizontal in einem kleinen Abstand (wenige Centimeter) neben einander. Die einen Enden sind durch einen federnden Metallstreifen mit einander verbunden. Die anderen Enden dienen zum Ein- und Austritt des Stromes. Die ersten Enden werden auf 100°, die anderen auf 0° gehalten. Zwischen die Stäbe, denselben gut anliegend, aber durch dünne isolirende Schichten von ihnen getrennt, wird eine Thermosäule aus 13 Wismuth-Antimonelementen gebracht. Bei vollständig gleicher Beschaffenheit der Stäbe sollten die entgegengesetzten Seiten der Thermosäule immer gleiche Temperatur haben und ein in ihren Kreis geschalteter Multiplicator keinen Ausschlag zeigen. Da die Löthstellen der Thermosäule eine Strecke des Stabes bedeckten, in welcher die Temperatur von etwa 25—50° anstieg, so hatte dies zwar Schwierigkeiten, liess sich aber doch angenähert erreichen. Doch muss bezüglich der sorgfältigen Details auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Geht ein Strom durch die Stäbe, so fliesst er in dem einen von kalt nach warm, im anderen entgegengesetzt. Die Thermosäule zeigt daher den doppelten THOMSON-Effekt an. Nach Commutiren des Stromes nimmt die Nadel eine Stellung nach der andern Seite an; die Differenz der Einstellungen nach links und rechts entspricht dem 4 fachen des gesuchten Werthes. Um endlich von Structurverschiedenheiten in den Stäben und daraus entspringenden inneren PELTIER-Effekten frei zu werden, wird auch der Wärmestrom commutirt, bezw. die Stäbe werden, was auf das Gleiche herauskommt, umgelegt. Um endlich zu erreichen, dass bei allen Metallen die stationäre Temperaturvertheilung der nicht vom Strom durchflossenen Stäbe die gleiche ist, wird zunächst das äussere Wärmeleitungsvermögen gleich gemacht, indem alle mit demselben schwarzen Firniss überzogen werden; ferner erhalten alle die gleiche Peripherie, und endlich wird der Querschnitt so gewählt, dass das Produkt aus diesem in die innere Wärmeleitungsfähigkeit für alle das gleiche ist. Damit ist auch dieser Bedingung genügt, und da von LE ROUX endlich (an Neusilber) die Proportionalität mit der Stromstärke nachgewiesen wurde, so können die erhaltenen Zahlen vergleichbar gemacht werden. In den folgenden Resultaten, welche nur relative Zahlen (für die Temperaturänderung?) darstellen, bedeutet positives Vorzeichen wieder Temperaturzunahme, wenn der elektrische Strom in Richtung des Wärmestromes verläuft.

	THOMSON-Effekt		THOMSON-Effekt
Wismuth von E. BECQUEREL[3])	+73	Blei	merklich Null
„ rein	—31	Messing	+ 0·3
Neusilber	—25	Silber	+ 6
Platina	—18	Kupfer	+ 2
Aluminium	— 0·1	Aluminiumbronce (ca. $\frac{1}{10}$)	+ 6
Zinn	— 0·1	Zink	+11

[1]) THOMSON, PAPERS, Vol. II, pag. 199—266. Transact. Roy. Soc. Febr. 1856.

[2]) LE ROUX, Ann. Chim. Phys. (4) 10, pag. 201. 1867; insbesondere 258—277.

[3]) 10 Thle. Wismuth, 1 Thl. Antimon.

	THOMSON-Effekt		THOMSON-Effekt
Cadmium	+ 31	Künstliches Antimon . . .	+64
Eisen	— 31	Antimon von E. BECQUEREL[1])	—24

Nach diesen Daten, welche für eine mittlere Temperatur von ca. 40° C. gelten, darf man Blei als nahezu frei von THOMSON-Effekt ansehen[2]). Wir wollen dieses daher als Normalmetall *(standard metal)* ansehen. Wäre bewiesen, dass Blei für alle Temperaturen diese Eigenschaft besitzt, so könnten wir für alle anderen Metalle durch einfache thermoelektrische Messungen die specifische Wärme für Elektricität und daher auch den Antheil, welchen die Contactstelle zur elektromotorischen Kraft liefert, ermitteln. Wenn noch ein zweites Metall der gleichen Eigenschaft wie Blei existirte, so könnten wir durch eine Combination der beiden absolute Temperaturen in beliebigem Umfang messen. Bis jetzt kennen wir kein solches, weder im festen noch im flüssigen Zustand.

11) PELTIER-Effekt. Absolute Wärmemessungen hat LE ROUX (l. c.) angestellt. Die Resultate sind:

Die Elektricitätsmenge, welche 1·314 *gr* Cu ausscheidet, bringt hervor beim Uebergang von Kupfer zu	Die PELTIER'sche Wärme Π	Elektromotorische Kraft E zwischen 0 und 25° (relatives Maass)	Π/E
BECQUEREL's Antimon . . .	—14·5 cal.	+ 60	0·242
Käuflichem Antimon	— 5·4 „	+ 18	0·300 (?)
„ Eisen	— 2·8 „	+ 12·5	0·224
„ Cadmium . . .	— 0·51 „	+ 2·2	0·232
„ Zink	— 0·43 „	+ 0·7	0·614 (?)
„ Neusilber . . .	+ 2·75 „	— 11·7	0·235
Reinem Wismuth	+21·3 „	— 81	0·263
BECQUEREL's Wismuth . . .	+28·8 „	—113	0·255

In relativem Maasse hat EDLUND[3]) Messungen mittelst eines metallenen Luftthermometers nach Art der Abkühlungsmethode (für specifische Wärmemessungen) gemacht; desgleichen SUNDELL[4]) in derselben Weise. Die Mittelwerthe sind:

Nach EDLUND:

	Elektromotor. Kraft gegen Kupfer (E)	PELTIER-Effekt Π	$\frac{E}{\Pi}$		Elektromotor. Kraft gegen Kupfer (E)	PELTIER-Effekt Π	$\frac{\Pi}{E}$
+							
Eisen . . .	146·18	130·99	1·12	Blei . . .	27·27	22·20	1·23
Cadmium . .	9·79	6·88	1·42	Zinn . . .	38·84	24·71	1·57
Zink . . .	0·76	0·34	2·24	Aluminium .	42·15	30·77	1·37
Kupfer . .	0·00	0·00	—	Platin . . .	58·41	45·03	1·30
Silber . . .	1·89	1·29	1·47	Palladium . .	115·04	96·23	1·20
Gold . . .	23·92	14·76	1·62	Wismuth . . .	835·10	783·1	1·07
				—			

[1]) 1 Aeq. Antimon, 1 Aeq. Cadmium und ca. $\frac{1}{6}$ des Ganzen Wismuth.

[2]) Vergl. aber dazu die Arbeiten von BATTELLI (Beibl. 11, pag. 725. 1887; auch in § 15 dieses Aufsatzes erwähnt), ferner Beibl. 12, pag. 121. 1888, THOMSON-Effekt in Nickel.

[3]) EDLUND, POGG. Ann. 143, pag. 404, 534. 1871; vergl. auch ibid. Bd. 140, pag. 435. 1870.

[4]) SUNDELL, POGG. Ann. 149, pag. 144. 1873.

Nach SUNDELL:

	Elektromotor. Kraft gegen Kupfer (E)	PELTIER-Effekt Π	$\frac{E}{\Pi}$		Elektromotor. Kraft gegen Kupfer (E)	PELTIER-Effekt Π	$\frac{E}{\Pi}$
+							
12 Bi + 1 Sn [1])	254·74	270·69	1·10	Kupfer . .	0	0	—
8 Bi + 1 Sn .	234·18	236·39	1·09	Neusilber . .	98·08	103·12	1·05
4 Bi + 1 Sn .	137·49	145·75	1·06	32 Bi + 1 Sb .	295·01	295·24	1·00
Eisen . . .	82·36	86·12	1·05	Wismuth . .	417·14	460·06	1·10
2 Bi + 1 Sn .	49·76	81·59	1·04	32 Bi + 3 Sb .	533·98	680·94	1·29
				—			

Die Abhängigkeit des PELTIER-Effekts von der Temperatur (Gleichung 7b) hat LE ROUX (l. c.) wenigstens für einen Fall als in Uebereinstimmung mit der Theorie gezeigt.

Bestimmungen von H. JAHN [2]) ergaben:

	berechnet	gefunden		berechnet	gefunden.
Cu/Ag . . .	− 0·495 Cal.	− 0·413 Cal.	Cu/Zn . . .	− 0·353 Cal.	− 0·585 Cal.
Cu/Fe . . .	− 2·64 „	− 3·163 „	Cu/Cd . . .	− 0·617 „	− 0·616 „
Cu/Pt . . .	+ 0·327 „	+ 0·320 „	Cu/Ni . . .	+ 4·68 „	+ 4·362 „

Dass der PELTIER-Effekt bei der Temperatur der maximalen thermoelektromotorischen Kraft (neutraler Punkt) verschwindet, hat BUDDE [3]) gezeigt.

Wir wenden uns zu den elektromotorischen Kräften.

12) Combinationen mit festen Metallen. Die Messungen von GAUGAIN [4]), AVENARIUS [5]) u. A. zeigten, dass die thermoelektrische Kraft E der Regel nach durch eine quadratische Function der Temperaturen der Löthstellen sich darstellt; nach AVENARIUS

$$E = b(t_1 - t_2) \pm c(t_1^2 - t_2^2) = (t_1 - t_2)\,[b \pm c(t_1 + t_2)].$$

Daher wird $E = 0$ ausser für $t_1 - t_2 = 0$ für $t_1 + t_2 = \pm \frac{b}{c} = 2t_m$; setzt man t_m ein, so ist

$$E = b(t_1 - t_2)\left(1 \mp \frac{t_1 + t_2}{2t_m}\right).$$

Demnach erreicht (Fig. 95) E ein Maximum, wenn man bei constant erhaltenem t_2 die Temperatur t_1 stetig zunehmen lässt, für $t_1 = t_m$; man nennt daher t_m die Temperatur des neutralen Punktes. E stellt sich dar als eine Parabel, deren Scheitel über der Abscisse t_m liegt. Nach AVENARIUS ist z. B. für

Silber — Eisen: $E = (t_1 - t_2)\,[\;3·294 - 0·00737\,(t_1 + t_2)]$,
Silber — Zink: $E = (t_1 - t_2)\,[-0·299 + 0·00214\,(t_1 + t_2)]$,
Kupfer — Eisen: $E = (t_1 - t_2)\,[\;0·965 + 0·00175\,(t_1 + t_2)]$,
Platin — Blei: $E = (t_1 - t_2)\,[\;0·085 + 0·00460\,(t_1 + t_2)]$.

1) Gewichtstheile.

2) JAHN, WIED. Ann. 34, pag. 755. 1888.

3) BUDDE, POGG. Ann. 153, pag. 343. 1874. Vergl. über PELTIER-Effekt auch CAMPBELL, Proc. Roy. Soc. Edinburgh. 11, pag. 807. 1882—83; Beibl. 8, pag. 231. GORE, Phil. Mag. (5) 21, pag. 359. 1886; Beibl. 10, pag. 417. 1886. BATTELLI, Beibl. 11, pag. 726. 1887. CAMPBELL, Beibl. 12, pag. 402. 1888. SKOBELXYN u. ZINSERLING, Beibl. 12, pag. 539. 1888 (PELTIER-Effekt für Cu/Fe zwischen 0° und 100°). Endlich vergl. ausgedehnte Versuchsreihen von BATTELLI, Beibl. 14, pag. 296. 1890.

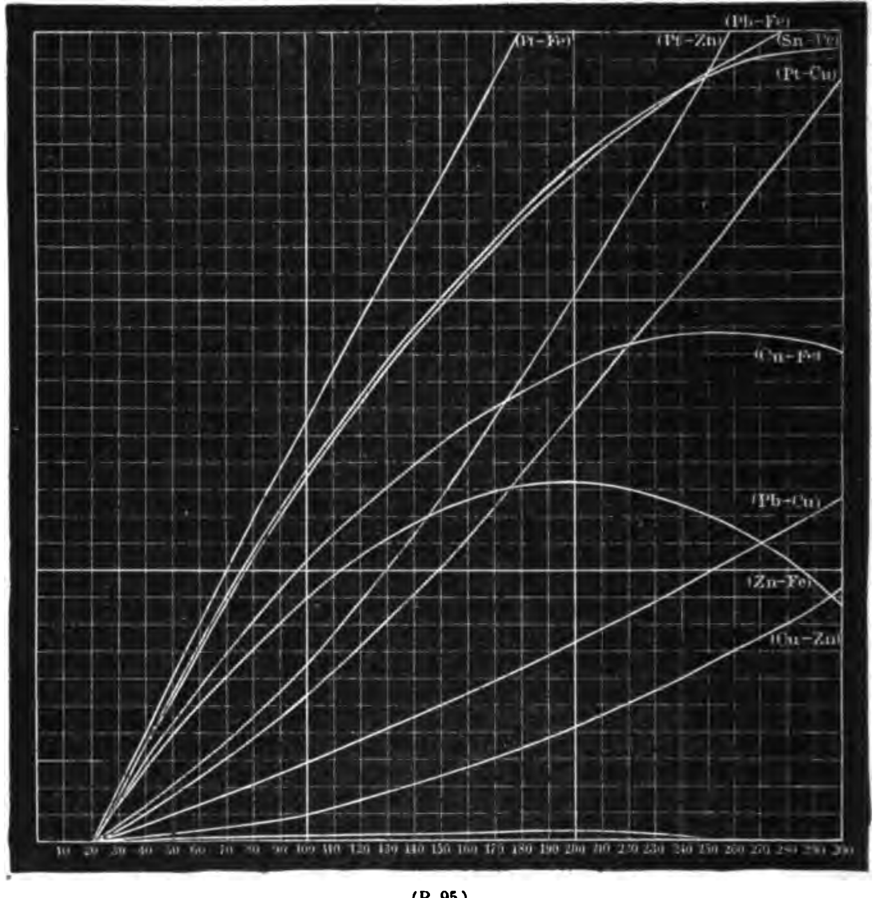
4) GAUGAIN, Ann. Chim. Phys. (3) 65. 1862.

5) AVENARIUS, POGG. Ann. 119, pag. 406. 1863.



Die Temperatur t_m des neutralen Punktes ist bei

Silber — Eisen 223°; Silber — Zink 69·7°; Kupfer — Eisen 276°; für Platin-Blei müsste er bei — 23° liegen.



(P. 95.)

Den neutralen Punkt kann man natürlich, ohne die ganze Funktion für E zu ermitteln, in der Weise aufsuchen, dass man die eine Löthstelle auf eine Temperatur $t_1 < t_m$, die andere auf $t_2 > t_m$ bringt und dieselben so lange ändert, bis die elektromotorische Kraft gleich Null ist. Man erhält so durch eine elektrische Nullmethode t_1 und t_2 und daher $t_m = \frac{t_1 + t_2}{2}$.

13) Thermoelektrische Diagramme. Aus der Gleichung von AVENARIUS folgt

$$\frac{dE}{dt_1} = b \pm 2ct_1 = 2c(t_m \pm t_1) = (k_2 - k_1)(t_m \pm t_1).$$

Das Glied $2ct_1$ giebt die Abweichung der elektromotorischen Kraft von der Proportionalität mit der Temperatur an; man muss es als die Differenz zweier Glieder k_1 und k_2, von denen jedes sich auf das eine der beiden Metalle des Thermoelementes bezieht, auffassen. Nimmt man für alle Elemente als Vergleichsmetall Blei, so wird man annäherungsweise in ihm $k = 0$ setzen können. Ist E für alle Combinationen wirklich eine Parabel, so muss $\frac{dE}{dt}$ sich als lineare

Temperaturfunktion darstellen (thermoelektrisches Diagramm); für Blei nehmen wir als die Diagrammlinie die Abscissenaxse, welche gleichzeitig die Temperaturaxe darstellen soll. Der Punkt, wo das Diagramm eines Metalles die Abscissenaxe schneidet, wäre die neutrale Temperatur gegen Blei. Zwei andere Diagramme (z. B. das für Eisen und Kupfer) schneiden sich in einem Punkt, dessen Abscisse ihre neutrale Temperatur angiebt.

Die meisten festen Metalle geben in der That innerhalb der Temperaturgrenzen der Beobachtung (bis ca. 400° C.) gerade Linien. Man kann dieses Resultat mit TAIT interpretiren, indem man die specifische Wärme σ der Elektricität der absoluten Temperatur proportional setzt. Einige Metalle dagegen machen Ausnahmen, namentlich Eisen und Nickel; sie zeigen nach anfangs geradlinigem Verlauf Biegungen. Dies ist ein anderer Ausdruck für die Thatsache, dass solche Combinationen, z. B. ein Fe/Pt-Element mit zunehmender Temperaturdifferenz bis zu 400° Steigerung der elektromotorischen Kraft giebt, dann fällt sie eine Kleinigkeit, aber nur sehr wenig, geht wieder etwas in die Höhe und dann von ca. 600° an wieder steil aufwärts. Wir können aus den umfassenden Versuchen von THOMSON, TAIT, KNOTT und MAC GREGOR nicht gut alle Daten und ihre graphische Darstellung geben; verweisen daher nur auf die hauptsächlichsten Abhandlungen[1]) und die Zusammenstellung in WIEDEMANN's Elektricität II; namentlich pag. 298—303. 1883. Vergl. daselbst auch die genaueren Literaturangaben. Wir führen hier als Beispiel nur wenige Zahlen an; die Einheit der elektromotorischen Kraft ist 10^{-10} eines GROVE-Elementes.

	$10^5 k$		$10^5 k$
Blei (Annahme)	0	Zinn	+ 28
Eisen	— 247	Aluminium	+ 20
Platin, weich	— 56	Palladium	— 182
„ hart	— 38	Nickel (bis 175°)	— 260
Magnesium	— 48	„ (250—310°)	+1225
Neusilber	— 260	„ (über 340°)	— 260
Cadmium	+ 218	Gaskohle	— 193
Zink	+ 122	Natrium	— 213
Silber	+ 76	Kalium	— 67
Gold	+ 52	Cobalt	— 585
Kupfer	+ 48		

Ob die Erscheinungen der Recalescenz[2]) von Eisen (dass es beim Abkühlen von Weissgluth sich erst zusammenzieht, dann bei schwacher Rothgluth sich wieder ausdehnt, dabei wieder aufleuchtet und sich dann regelmässig weiter zusammenzieht) mit den Aenderungen des THOMSON-Effekts, wie wohl zu vermuthen ist, zusammenhängen, mag dahingestellt bleiben[3]).

[1]) TAIT, POGG. Ann. 152, pag. 427. 1874; Trans. Roy. Soc. Edinburgh 27, pag. 125. 1872 u. 1873. KNOTT u. MAC GREGOR, Trans. Roy. Soc. Edinb. 28, pag. 321. 1878.

[2]) Von neuerer Litteratur vergl. A. BATTELLI, Mem. di Torino (2) 36. 1884; Beibl. 9, pag. 49. 1885 (Legirungen). C. L. WEBER, WIED. Ann. 23, pag. 447. 1884 (feste und flüssige Amalgame; Versuche, um einen Zusammenhang mit der Struktur zu erkennen). J. BUCHANAN, Phil. Mag. (5) 20, pag. 117. 1885; Beibl. 9, pag. 593. 1885; Thermoelektromotorische Kraft Blei/Kohle; neutrale Punkte bei —85° C. LE CHATELIER, Compt. rend. 102, pag. 819. 1886; Beibl. 10, pag. 416. 1886; Pt, Pd und Fe bis zu sehr hohen Temperaturen. BATTELLI, Beibl. 11, pag. 829. 1887; 12, pag. 269. 1888 (Legirungen gegen Blei verglichen; desgleichen Na/Pb).

[3]) GORE, Phil. Mag. (4) 37, pag. 59. 1869. BARETT, Phil. Mag. (4) 26, pag. 472. 1873. HEIM, Inauguraldissertation, München. H. KUTZNER, 1885 (Literatur); vergl. auch W. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 33, pag. 42. 1888.

14) Geschmolzene Metalle. Aus den früher angegebenen Gründen hat der Referent Versuche mit flüssigen Metallen angestellt. Es ergiebt sich, dass auch hier die thermoelektrische Kraft eine complicirtere Funktion der Temperatur ist. In vielen Fällen ist sie sogar höher als vom 2ten Grade. Die Annahme TAIT's, dass die specifische Wärme der Elektricität der absoluten Temperatur proportional sei, was zur Gleichung der Parabel führt, ist also für geschmolzene Metalle nicht zulässig. Als einen Beleg geben wir einige Zahlen aus der Curve für das Element Pb/Hg. Es ist wegen der Eigenschaft des Bleies, keinen THOMSON-Effekt zu zeigen, von besonderem Interesse.

Blei/Quecksilber.

	ϑ	E	$dE/d\vartheta$ beobachtet	$dE/d\vartheta$ berechnet	Π (cal.)
20°	293°	0	3·4	—	46·2
100°	373°	340	4·8	—	83·0
200°	473°	920	7·0	6·5	153·7
300°	573°	1710	9·2	8·3	244·6
400°	673°	2640	10·2	10·0	318·5
500°	773°	3750	12·5	11·8	448·3
580°	853°	4940	19·0	13·2	751·9

Die erste Spalte giebt die Temperatur der wärmeren Contaktstelle in Grad Celsius, die zweite dieselbe gerechnet vom absoluten Nullpunkt. Die Temperatur der anderen Contaktstelle ist fortwährend gleich 20° C. gedacht. Die dritte Spalte enthält die elektromotorische Kraft e in Mikrovolts. Stellte sich e als Funktion von ϑ durch eine Curve zweiten Grades dar, so sollte $de/d\vartheta$ lineare Funktion von ϑ sein. Den beobachteten Werth von $de/d\vartheta$ zeigt die vierte Spalte, die fünfte den aus den beiden ersten Zahlen der vierten Spalte berechneten Werth. Die Abweichungen gehen weit über die Grenzen der möglichen Beobachtungsfehler hinaus. — Die letzte Spalte giebt diejenige Wärmemenge in Grammecalorien, welche an den Contaktstellen von der absoluten Temperatur ϑ entsteht, wenn die Elektricitätsmenge, welche 2 *gr* Wasserstoff elektrochemisch äquivalent ist (193000 Coulombs), durch sie hindurchfliesst (elektrochemische Elektricitätseinheit).

Wenn man aus den Versuchen von LE ROUX (der für den THOMSON-Effekt ja keine absoluten Werthe giebt) schliesst, dass in Blei kein THOMSON-Effekt stattfindet, so müsste ein solcher in Quecksilber vorhanden sein. Und zwar würde seine Grösse durchaus nicht unbeträchtlich sein. Es folgt dies aus Beobachtungen an den Ketten Hg/Cu, Hg/Pt, Hg/Fe, deren elektromotorische Kraft für einige Temperaturdifferenzen gemessen wurde. In den Metallen Cu, Pt, Fe ist der THOMSON-Effekt theilweise sehr erheblich; in Quecksilber müsste er nach dem Ergebniss dieser Messungen von mindestens gleicher Grösse sein.

In dem Thermoelement Pb/Hg mögen die Contaktstellen die resp. absoluten Temperaturen Θ und ϑ ($\Theta > \vartheta$) haben; es mag so lange geschlossen gedacht werden, bis sein Thermostrom die elektrochemische Elektricitätseinheit durch dasselbe hindurchgeschickt hat. Dann ist bei der Temperatur Θ die Wärmemenge Π_Θ aufgenommen, bei ϑ die Wärmemenge Π_ϑ an die Umgebung abgegeben worden. Die Differenz $\Pi_\Theta - \Pi_\vartheta$ kann in dem vorliegenden Beispiele nicht vollständig in elektrische Energie übergeführt sein (bei einer entgegengesetzten Krümmung der Curve wäre sie nicht das alleinige Aequivalent, sondern

es wäre noch Wärme aus dem Inneren der Metalle selber in Arbeit umgesetzt worden).

Die folgende Tabelle giebt für verschiedene Temperaturintervalle die Wärme $\Pi_\Theta - \Pi_\vartheta$ in Grammecalorien. Ferner die elektrische Arbeit L in gleichem Maasse. Es ergiebt sich aus ihr, dass im günstigsten Falle 47 % der Wärme $\Pi_\Theta - \Pi_\vartheta$ als nutzbare elektrische Arbeit auftreten. Der Rest von wenigstens 53 % bleibt in den Metallen selber in der Form von (reversibler) Wärme. Sie ist in der vierten Spalte angegeben. — Die Thermokette nimmt bei der höchsten Temperatur Θ die Wärmemenge Π_Θ auf; mindestens mit diesem Wärmecapital arbeitet die Kette. Wie viel von dieser Wärme tritt als nutzbare Arbeit auf? Die sechste Spalte zeigt, dass es höchstens 40 % sind. Wäre von der Wärmemenge Π_Θ der ganze, nicht in Arbeit verwandelte Rest bei der Temperatur ϑ abgegeben worden, so müsste der Bruchtheil $(\Theta - \vartheta)/\Theta$ in Stromenergie übergeführt worden sein. Die folgende Spalte enthält diesen Bruch.

Temperatur-Intervalle	$\Pi_\Theta - \Pi_\vartheta$	Elektrische Arbeit L	$(\Pi_\Theta - \Pi_\vartheta) - L$ d. h. Wärme in den Metallen	$\frac{\text{Elektr.Arb.}}{\Pi_\Theta - \Pi_\vartheta}$	$\frac{\text{Elektr.Arb.}}{\Pi_\Theta}$	$\frac{\Theta - \vartheta}{\Theta}$	$\frac{\Pi_\Theta - \Pi_\vartheta}{\Pi_\Theta}$
20—100°	36·8	15·8	21·0	0·43	0·19	0·21	0·44
20—200°	107·5	42·7	64·8	0·40	0·28	0·38	0·70
20—300°	198·4	79·4	119·0	0·40	0·32	0·49	0·81
20—400°	272·3	128·5	149·8	0·47	0·40	0·56	0·85
20—500°	402·1	174·0	228·1	0·43	0·39	0·62	0·89
20—580°	705·7	229·2	476·5	0·32	0·30	0·66	0·94

Auch die anderen Elemente mit flüssigen Metallen führen zu wesentlich den gleichen Resultaten wie das Pb/Hg-Element. Mit den Curven für letzteres hat in dem grössten Theile fast genau gleichen Verlauf diejenige für Hg/(Hg + Bi + Pb). Sie zeigt aber eine besondere Eigenthümlichkeit an einer Stelle. Bis 180° convex gegen die Abscissenaxe, wird sie zwischen 180° und 210° concav und von da wieder convex. Sie gleicht in dieser Beziehung qualitativ durchaus der Curve, welche Platin-Eisenelemente geben, nur dass in letzteren die Erscheinung noch prägnanter ausgeprochen ist. Beim Pt/Fe-Element steigt bis etwa 360° die Curve steil und etwas concav gegen die Abscissenaxe an, biegt dann rasch gegen die horizontale Richtung um, hat bei 420° ein Maximum, fällt von diesem ganz wenig (fast horizontal) zu einem Minimum bei 520°, erhebt sich wieder langsam und steigt dann von etwa 630° an wieder ebenso steil bis zu 1000° an, wie auf der Strecke von 0° bis 360°.

Ganz analoges Verhalten zeigt das aus geschmolzenem Kalium und Quecksilber bestehende Element. Die Curve geht schlangenförmig in die Höhe. Uebereinstimmende Werthe erhält man bei letzterem Elemente aber nur, wenn man die Dämpfe constant siedender Substanzen zur Erhitzung benutzt. Im Oel- und Luftbade untersucht, fallen bei gleicher Temperatur die Werthe oft ziemlich weit aus einander[1]).

15) Thomson-Effekt in Quecksilber. Den nach obigen Versuchen vorauszuberechnenden Thomson-Effekt in Quecksilber hat Haga[2]) direkt nachge-

[1]) Ueber die Thermoelektricität flüssiger Amalgame vergl. A. Battelli, Atti della R. Acc. dei Lincei (4) Rendic. (3) 2 Sem., pag. 37—44. 1887; Beibl. 11, pag. 828. 1887; ebendaselbst pag. 6—10 über die Thermoelektricität des Quecksilbers. Ueber letzteren Körper auch des Coudres, Wied. Ann. Bd. 43, pag. 673. 1891. Er weist nach, dass unter hydrostatischem Druck stehendes Quecksilber gegen nicht gedrücktes thermoelektrisch ist.

[2]) Haga, Wied. Ann. 28, pag. 179. 1886.



wiesen. Er fand negatives Vorzeichen für denselben; betreffs seiner Grösse: wenn ein Strom von 1 Ampère von einem Querschnitt mit einer Temperatur 77·5° zu einem mit einer Temperatur 78·5° fliesst, wird im Leiter zwischen beiden eine reversibele Wärmemenge von $0·69 \cdot 10^{-6}$ Grammecalorien erzeugt. — Der Effekt in Quecksilber verhält sich zu dem im sogen. BECQUEREL'schen Wismuth wie 1:3·5. — Er findet ferner eine Zunahme mit wachsender Temperatur; doch war das Temperaturintervall nicht gross genug, um eine Entscheidung zu ermöglichen über die funktionelle Abhängigkeit von der Temperatur. — Erwähnt sei noch, dass HAGA auch im käuflichen Blei THOMSON-Effekt und zwar positiven fand. BATTELLI[1]) fand die vom Strom 1 GCS (10 Amp.) in 1 Sek. erzeugte Wärme E (für die Temperaturdifferenz 1?) der absoluten Temperatur proportional (ausser im Eisen) und zwar $10^8 E$ für

Cadmium	Antimon	Wismuth	Neusilber	10 Gew. Bi + 1 Sb	Blei
3·678	7·081	— 3·909	— 2·560	10·002	0·14 (?)

16) Ströme in chemisch gleichem Material. Auch in einem einzigen Metall können, wie schon SEEBECK am Wismuth beobachtet, Thermoströme entstehen. Nimmt man mit W. THOMSON an, was freilich nur eine Umschreibung ist, dass die von ihm mit σ bezeichnete Grösse nur Function der Temperatur sei (nicht etwa auch des Temperaturgefälles), so können diese Ströme nur durch eine sonstige Unsymmetrie erklärt werden. Veranlassungen zu solchen sind in festen Metallen gewöhnlich genügend vorhanden; es wird im Gegentheil schwerer sein, den Nachweis zu führen, dass das Material beiderseits der erwärmten (oder abgekühlten) Stelle chemisch und mechanisch gleichartig sei in dem ganzen Gebiet, in welchem die Temperatur örtlich nicht constant ist. Nach der freilich nicht direkt bewiesenen, aber auch sonst meist getheilten Auffassung des Referenten, bringt blosse Verschiedenheit des Temperaturgefälles in chemisch und mechanisch isotropen Körpern keinen Thermostrom hervor. Wir wollen die hauptsächlichsten Thatsachen, ohne sie mit Gewalt in diesem Sinne auslegen zu wollen, anführen:

a) In flüssigen Metallen kann durch ungleichen Temperaturabfall kein Strom erzeugt werden. Dies zeigte MATTEUCCI für Quecksilber, noch genauer hat es mit sehr empfindlichen Apparaten MAGNUS[2]) geprüft. Er tauchte in kaltes Quecksilber eine zweite mit Quecksilber gefällte Capillarröhre mit ihrem offenen Ende. Das Quecksilber stand in ihr bis an die Oeffnung, so dass beide Metallmassen sich direkt berührten; das Quecksilber an der Kuppe war bis zu 200° erwärmt. MAGNUS giebt keine absolute Grösse an, unterhalb deren eine etwa auftretende elektrische Kraft hätte gelegen sein müssen. — Der Referent hat den gleichen Versuch mit dem flüssigen Amalgam (3 Hg + Pb + Bi) angestellt; bei ca. 300° Temperaturdifferenz aber keine elektromotorische Kraft erhalten, welche mehr als 0·5 Mikrovolt betragen hätte; dies war die Grenze des Messbaren. — Auch mit Blei, welches in geschmolzenes Blei eingetaucht wurde, war kein Strom mit Sicherheit nachweisbar (der Referent sagt aber nicht etwa »ein Strom mit Sicherheit nicht vorhanden«).

Da in beiden Metallen THOMSON-Effekt besteht, so kann dieser nicht mit den Thermoströmen in einem einzigen Leiter zusammenhängen. Für flüssige Metalle darf man THOMSON's Annahme als bewiesen ansehen.

---

[1]) BATTELLI, Beibl. 11, pag. 725. 1887 (Original nicht zugänglich; im Referat vermuthe ich einen Druckfehler bei Blei, wahrscheinlich ist die oben gegebene Zahl gemeint).

[2]) MAGNUS, POGG. Ann. 83, pag. 469 ff. 1851.

b) Temporäre oder permanente Aenderungen des elastischen Zustandes geben Veranlassung zu Strömen. Nach W. THOMSON[1]) geht der Strom bei

Eisen	durch die erwärmte Berührungsstelle	
temporär gedehnt	vom nicht gedehnten	zum gedehnten
permanent gedehnt	„ gedehnten	„ nicht gedehnten
temporär seitlich zusammengedrückt	„ nicht gedrückten	„ gedrückten
permanent seitlich zusammengedrückt	„ gedrückten	„ nicht gedrückten
permanent axial gepresst	„ nicht gepressten	„ gepressten
hart durch Ablöschen	„ abgelöschten	„ angelassenen
hart durch Tordiren	„ tordirten	„ weichen
Kupfer		
temporär gedehnt	„ gedehnten	„ nicht gedehnten
hart durch Torsion	„ weichen	„ tordirten.

Die Versuche von LE ROUX[2]) über den gleichen Gegenstand führten zu theilweise widersprechenden Resultaten.

Nach TUNZELMANN[3]) rührt dies daher, dass sich schwache und starke Spannung verschieden verhält.

COHN[4]) zeigte, dass bei Eisen und Stahl der Gang der Belastung von Einfluss ist; bei derselben Spannung erhält man andere Zahlen, wenn dieselbe auf dem Wege zunehmender als abnehmender Spannung erreicht wird; die Erscheinung gehört also zu den sogen. cyklischen. Der Unterschied zwischen THOMSON's und LE ROUX's Beobachtungen bezüglich des Eisens kann dadurch erklärt werden. EWING[5]) fand später wesentlich das Gleiche.

c) Dauernde Härtung hat gleichfalls erheblichen Einfluss; das zeigte schon SEEBECK für Stahl und schnell gekühltes Eisen im Gegensatz zu denselben Materialien im weichen Zustand. MAGNUS[6]) stellte in sinnreicher Weise Thermoelemente aus demselben Metalle her; er fand dann die folgenden Ablenkungen seiner Galvanometernadel:

Strom durch warm von weich nach hart:			
Messing	55°	Cadmium	25°
Silber	46°	Kupfer	18°
Stahl	45°	Gold mit 9·7 ‰ Kupfer	10°
Silber mit 28 ‰ Kupfer	40°	Platin	5°
Strom durch warm von hart nach weich:			
Neusilber	34°	Zinn	5°
Zink	30°	Eisen	4°

Beim Blei war kein Strom nachzuweisen.

BARUS[7]) hat die Aenderung der thermoelektrischen Kraft geradezu als ein Maass für die Härte des Stahles aufgestellt. Der Strom geht durch warm von hart (durch Ablöschen) nach weich; meist auch vom Körper grösseren Leitungswiderstandes nach dem mit kleinerem. BARUS zeigt, dass man praktisch mit der thermoelektrisch definirten Härte operiren kann.

---

[1]) Nach der Zusammenstellung in WIED. El. l. c. pag. 284; vergl. W. THOMSON, Papers Vol. II., pag. 296.

[2]) LE ROUX, Ann. Chim. Phys. (4) 10, pag. 226. 1867.

[3]) TUNZELMANN, Phil. Mag. (5) 5, pag. 339.

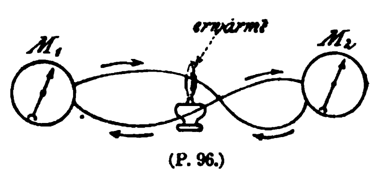
[4]) COHN, WIED. Ann. 6, pag. 385. 1879.

[5]) EWING, Beibl. 6, pag. 32. 1882.

[6]) MAGNUS, l. c.

[7]) BARUS, WIED. Ann. 7, pag. 383. 1879.

d) Ströme in scheinbar homogenen festen Metallen; desgleichen beim Zusammenlegen eines warmen und eines kalten Drahtes. — Betreffs der zahlreichen Beobachtungen, aus denen sich bisher keine durchgängige Regelmässigkeit ergeben hat, verweisen wir wieder auf WIEDEMANN Galvanismus II, pag. 304 ff.[1]) Wir heben nur folgendes hervor: Wenn die Enden eines Metalldrahtes auf constanter Temperatur gehalten sind und man erwärmt in der Mitte, sorgt aber (etwa durch einseitige Abkühlung mit einem Wasserstrom) für ungleichmässigen Temperaturabfall, so entstehen sehr häufig Ströme; sie wechseln jedoch, wie man leicht beobachten kann, mit der Stelle sehr erheblich ihre Stärke, bisweilen sogar den Sinn, so dass man annehmen kann, es handle sich hier um den Einfluss von Verunreinigungen etc., welche auf verschiedenen Stellen verschieden vertheilt sind. — Erhitzt man einen gerade ausgestreckten Platindraht, so entsteht nur ein schwacher Strom. Schlingt man nun in denselben einen Knoten und erhitzt seitlich desselben, so entsteht ein starker Strom (BECQUEREL). Ebenso wenn man statt einen Knoten zu schürzen, eine Stelle des Platindrahtes mit Platinblech oder -draht umwickelt und daneben erhitzt. Der Versuch mit dem Knoten geht aber nach GAUGAIN[2]) nicht, wenn die Theile des Drahtes sich im Knoten nicht berühren. Nach ihm müssen zwei verschieden warme Drahttheile daselbst zusammenstossen. Man erhält die Ströme auch, wenn man den in den Multiplicator mit seinen Enden eingeschraubten Platindraht biegt, wie nebenstehend (Fig. 96) angegeben; in den beiden Drahtschlingen läuft dann der Strom, wie die Pfeile angeben. Die Versuche gelingen auch mit anderen Drähten, am besten (z. B. bei Kupfer), wenn die Drähte verschieden hart sind.



(P. 96.)

Sehr stark werden dieselben, wenn die Oberflächen mit fremden Schichten, die nur sehr dünn zu sein brauchen, bedeckt sind. Solche hat GAUGAIN hergestellt durch Oxydation oder durch »Carburirung« (man erhitzt z. B. einen Silberdraht einige Minuten lang in dem blauen Theil einer Spiritusflamme, wodurch er matt anläuft). Er ordnet diese Oxydschichten ihrer thermoelektrischen Stellung nach in eine Reihe und zeigt, dass der Sinn der Ströme mit dieser Reihe (die aber selbst durch eine Zahl solcher Versuche ermittelt ist) übereinstimmt, sobald man annimmt, dass in der, wenn auch dünnen Oberflächenschicht, die Temperatur nicht constant ist; man hat dann immer ein wirkliches Thermoelement. Für diese Erklärung spricht der Umstand, dass wenn man zwischen zwei Silberdrähte ein noch so dünnes Plättchen Platinblech legt, der Strom immer im Sinne Ag/Pt heiss/Pt kalt/Ag geht.

Die beim raschen Zusammenlegen eines heissen und eines kalten Metalldrahtes entstehenden flüchtigen Ströme hatte schon früher MAGNUS (l. c.) verfolgt; aber auch seine Versuchsergebnisse sind schwer zusammenzufassen.

In grob krystallisirten Metallen, wie Wismuth, spielen jedenfalls die verschiedenen Krystallflächen eine Rolle; z. B. erhielt MATTHIESSEN eine andere thermoelektromotorische Kraft gegen Silber (bei constanter Temperaturdifferenz) je nachdem das Wismuth axial oder äquatorial dem Silber anlag (vergl. No. 20).

---

[1]) Ausserdem von neuerer Literatur: HOORWEG, WIED. Ann. 9, pag. 552, insbes. 557. 1880. — R. OVERBECK, WIED. Ann. 22, pag. 344. — PILLEUR u. JANNETAZ Beibl. 10, pag. 370. 1886 (gewalzte Platten aus Zink etc.).

[2]) GAUGAIN, Ann. Chem. Phys. (3) 65, pag. 82 ff. 1862.

Ebenso verhalten sich bisweilen verschiedene Flächen von krystallisirten Schwefel- etc. Metallen verschieden[1]) (z. B. Speiskobalt von Riechelsdorf, Annaberg[2]).

Zwei aus demselben Stab auf verschiedene Durchmesser abgedrehte Stücke geben beim Erwärmen ihrer Contactstelle nach MAGNUS keinen dauernden Thermostrom. Macht man aber in einen Stab einen tiefen Einschnitt und erhitzt dicht neben demselben, so beobachtet man nach LE ROUX einen Strom, den er auf Spannungen durch die ungleiche Erwärmung zurückführt.

e) Durch Magnetisirung ändert sich gleichfalls das thermoelektrische Verhalten. THOMSON[3]) zeigte für Eisen, dass der Strom geht

vom transversal magnetisirten durch heiss zum schwächer magnetischen,
" " " " " " longitudinal magnetisirten,
" schwach longitudinal magnet. durch heiss zum stark longit. magnetisirten.

f) Endlich treten durch Magnetisiren die merkwürdigen, von ETTINGSHAUSEN entdeckten und von ihm und NERNST weiter verfolgten Erscheinungen ein. Eine Wismuthplatte stehe vertikal und sei an ihrer oberen Kante wärmer als an ihrer unteren, so dass ein vertikal gerichteter Wärmestrom sie durchfliesst. An zwei auf einer Isotherme (also in einer Horizontalen) gelegenen Punkten seien Drähte angelegt, welche zu einem Galvanometer führen. Endlich könne die Platte in ein Magnetfeld gebracht werden, dessen Kraftlinien horizontal und senkrecht zur Fläche der Wismuthplatte verlaufen. Bei Erregung des Magnetfeldes entsteht sofort zwischen den zwei gleich temperirten Punkten ein Strom, der mit dem Sinus des Temperaturgefälles, sowie der Richtung der Kraftlinien sich umkehrt (Transversaleffekt). Umgekehrt giebt ein elektrischer Strom in einer Platte von ursprünglich constanter Temperatur Veranlassung zur Entstehung eines Temperaturgefälles, senkrecht zur Stromrichtung. — Auch zwischen zwei verschieden warmen Punkten tritt eine Aenderung der elektromotorischen Kraft auf, welche unabhängig von der Richtung der Kraftlinien ist (Longitudinaleffekt).

Während der letztere durch eine Aenderung der thermoelektrischen Kraft (ganz ähnlich wie bei Eisen) zu erklären ist, kann man für den Transversaleffekt nicht so verfahren. Formal lassen sich die Erscheinungen (thermomagnetische Ströme) behandeln, wenn man die nach THOMSON schon früher der Allgemeinheit halber in seine Theorie eingeführten Rotationseffekte[4]) für ein im Magnetfeld befindliches Medium zulässt. — Wenn sich mit den HALL'schen Erscheinungen keine direkte Beziehung ergiebt, so darf dies füglich nicht Wunder nehmen. Dies wäre ähnlich der Thatsache, dass auch die Aenderungen in der optischen Elasticität bei derselben mechanischen Aenderung (Druck) für verschiedene Stoffe in verschiedenem Sinn verlaufen. Uebrigens scheint es nach NERNST's Messungen, als ob eine Beziehung existire, etwa in der Weise, dass in einiger Annäherung der Transversaleffekt numerisch dem Produkte aus thermischem Leitungsvermögen in Halleffekt proportional ist.

Sicher ist (das lässt sich durch einfache Schlüsse nachweisen) die Energie des entstehenden Thermomagnetstromes auf Kosten der Wärme (nicht etwa der Energie des Magnetfeldes) entstanden. Insofern gehört die Erscheinung zu den

---

[1]) Vergl. FLIGHT, Phil. Mag. (4) 30, pag. 337. 1865. — SCHRAUF u. DANA, Abh. Wien. Akad. (2) 69, pag. 142. 1874.

[2]) GROTH, POGG. Ann. 152, pag. 249. 1874.

[3]) THOMSON, Papers, Vol. II., pag. 286.

[4]) Vergl. insbesondere Papers, Vol. I, pag. 280; noch expliciter. No. 166.

thermoelektrischen, wenn man darunter allgemein diejenigen versteht, bei welchen Wärme in elektrische Energie verwandelt wird in den Molekülen des Körpers und wo daher der Umsetzungsbetrag von den individuellen Eigenschaften des Stoffes abhängt. Da die Vorgänge aber, sofern es sich bis jetzt lediglich um Thatsachen und die formale Beschreibung derselben handelt, zu den vielfachen Aenderungen der Beschaffenheit der Materie im Magnetfeld gezählt werden können, so nimmt der Ref. an, dass sie dort behandelt werden.

17) Thermoelektrisches Verhalten in Krystallen. Bezüglich der Theorie verweisen wir auf THOMSON, l. c. pag. 266. Genauere Beobachtungen liegen nach Kenntniss des Ref. bis jetzt wenige vor[1]).

18) Versuche, das thermoelektrische Verhalten mit anderen Eigenschaften in Zusammenhang zu bringen, sind bis jetzt nur wenige gemacht. Da die Ströme keine Aenderungen in ihrem Kreise hervorbringen (wie die Ketten chemische Processe), so fehlt die Möglichkeit, Relationen zu derartigen Aenderungen zu finden. Die wenigen Beziehungen zwischen elektromotorischer Kraft, PELTIER- und THOMSON-Effekt sind zwar werthvolle Reciprocitätsrelationen, über die Natur der Erscheinung lehren sie uns aber nicht mehr, als was auch die Abhängigkeit der Kraft von der Temperatur aussagt. Man hat von Anfang an einen Zusammenhang mit der elektrischen Leitungsfähigkeit betont; in der That geben auch im Allgemeinen schlechte Leiter hohe thermoelektrische Kräfte; aber doch nicht in der Art, dass eine durchgängige Regelmässigkeit zu erkennen wäre. Complicirend kommt hinzu, dass man über mindestens zwei thermische Constanten verfügt.

Da das thermoelektrische Verhalten immer von den Constanten zweier Körper abhängt und sich von so vielen Kräften beeinflusst zeigt, so wird man einige Aussicht, einen Einblick zu gewinnen nur dann haben, wenn man zunächst an solchen Fällen die Untersuchung anstellt, wo offenbar ein Material besonders stark den Charakter der Erscheinung beeinflusst; auch sollte man feste Körper zunächst ausschliessen. Ein solches Beispiel liegt vor in dem bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Amalgam, das aus 3 Thln. Hg, 1 Thl. Bi und 1 Thl. Pb besteht. Dieses zeigt nach den Beobachtungen des Ref. (mit Hg combinirt) zwischen etwa 180 und 214° einen Wendepunkt in dem Gang der thermoelektrischen Kraft; die Curve steigt beschleunigt bis 180° (convex gegen die Temperaturaxe), biegt etwas oberhalb dieses Punktes um, wird concav und steigt dann wieder convex weiter. Da andere Combinationen mit Quecksilber ein solches Verhalten nicht erkennen lassen, darf man schliessen, dass es vom Amalgam herrühre. Versuche, welche auf Veranlassung des Referenten ENGLISCH ausführte ergeben nun in der That ein überraschendes Parallellanfen von de/dt und dw/dt, wenn w der Widerstand des Amalgames bedeutet. Innerhalb des charakteristischen Gebietes ist nahezu

$$de/dt = k \cdot dw/dt.$$

Liegt darin auch die Andeutung einer Beziehung ausgesprochen, so entbehrt sie doch offenbar noch der Allgemeinheit[2]). Natürlich könnte nur die Differenz von dw/dt für beide Leiter entscheidend sein; dieser einfachen Annahme widersprechen andere Thatsachen; man müsste daher an die complicirtere Form

$$de/dt = k_1 \frac{dw_1}{dt} - k_2 \frac{dw_2}{dt}$$

---

[1]) vergl. TH. LIEBISCH, WIED. Ann. 39, pag. 390. 1890. Discussion der Beobachtungen von H. BÄCKSTRÖM an Eisenglanz und Zurückführung derselben auf THOMSON's Ausdruck.

[2]) BIDWELL, Proc. Roy. Soc. 37, pag. 25. 1884; Beibl. 9, pag. 53. 1885.

denken und annehmen, dass das zweite Glied im speciellen Falle klein oder nahezu constant sei. Bestimmt man den Faktor k_1, indem man unter w den absoluten Widerstand von 1 cm^3 versteht, so ergiebt sich derselbe zu rund $100 [G^{\frac{1}{2}} C^{-\frac{1}{2}} S^{-1}]$. Es wird die weitere Aufgabe sein, diesen Faktor und seine Dimension zu deuten.

Bezüglich des THOMSON-Effektes schliesst BIDWELL[1]), dass er proportional sei dem Produkt aus der specifischen Wärme in den specifischen Widerstand minus der mit einer Constanten multiplicirten Ausdehnung.

Einen Versuch in anderer Richtung hat P. BACHMETJEW[2]) gemacht. Ordnet man die Elemente, wie in dem periodischen System, nach ihren Atomgewichten, so findet er, dass in den meisten Fällen der Thermostrom je zweimal nach links, dann zweimal nach rechts, dann wieder zweimal nach links geht u. s. w., z. B. wenn wir aus der Mitte der Reihe Elemente herausgreifen (wo möglichst Beobachtungen vorliegen):

Cr ⟶ Mn ⟶ Fe ⟵ Co ⟵ Ni ⟶ Cu ⟶ Zn ⟵ Ga ⟵ Ge ⟶ As ⟶ Se
← ← → → ← ← → → ← ←

Nur in wenigen Fällen stimmt die Regel nicht; natürlich können Verunreinigungen dabei vorliegen. Man hat dagegen hervorgehoben, dass die thermoelektrische Kraft ihr Zeichen oft mit der Temperatur ändere. Natürlich wird ohne ausgedehnte weitere Untersuchungen an reinen Stoffen, für welche BACHMETJEW auch Material ansammelt, eine Entscheidung nicht möglich sein. —

Auch die Ströme, welche die einzelnen Elemente liefern, wenn man einen gedehnten Draht mit einem nicht gedehnten aus demselben Metalle thermoelektrisch combinirt, lassen sich nach BACHMETJEW in das Schema einfügen. Die kleinen Pfeile bedeuten die Richtung der Kraft des Elementes im normalen Zustand gegen dasselbe im gedehnten Zustande. Sie gehen immer gegen die grossen (gefiederten) Pfeile. Es wäre die Deutung nahegelegen, dass die Molekulargewichte entscheidend seien und die mechanische Aenderung, ebenso wie Temperaturerhöhung, die Zahl der Atome im Molekül ändere, was, ebenso wie es durch die Aenderung der Dampfdichte angedeutet wird, continuirlich erfolgen würde. Zu dem Schlusse, dass auch die grob mechanischen Aenderungen, wie Zug, Biegung, Härten, Anlassen etc. mit intermolekularen, also gewissermaassen chemischen Vorgängen verbunden sind, war auch der Referent von seinen Untersuchungen her gekommen.

19) Bezüglich der weiteren theoretischen Speculationen und Hypothesen verweisen wir auf die Abhandlungen. W. WEBER[3]) geht aus von der Vorstellung, dass die Elektricität in Leitern im Zustande AMPÈRE'scher Molecularströme sich befinde und daher die Wärmeenergie des Leiters identisch sei mit der Bewegungsenergie der AMPÈRE'schen Ströme. Wenn nun auch Temperaturgleichheit an gewisse Verhältnisse in der Stärke und Beschaffenheit der AMPÈRE'schen Ströme in zwei Leitern gebunden ist, so können doch im einen Körper grössere Massen von Elektricität mit geringerer Geschwindigkeit, im anderen kleinere Massen mit grösserer Geschwindigkeit sich bewegen. Wenn nun ein Strom die Contactstelle zweier Leiter passirt und etwa aus demjenigen kommt, wo die Elektricität mit geringerer Geschwindigkeit sich bewegt, so kommt dieser in die

---

[1]) Vergl. auch BELLATI und LUSSANA, Beibl. 12, pag. 268. 1888, welche bei Selensilber etwas Aehnliches fanden, dagegen bei Selenkupfer keinen solchen Parallelismus.

[2]) BACHMETJEW, EXNER's Repertorium 26, pag. 705. 1890.

[3]) W. WEBER, Elektrodyn. Maassbestimmungen. Abh. d. kgl. Sächs. Ges. d. W. X. Bd. 1871.

erste Schicht des zweiten Leiters eindringenden Elektricität eine geringere lebendige Kraft zu. Die aus der ersten Schicht des zweiten Leiters in die folgende transportirte Elektricitätsmenge repräsentirt eine grössere lebendige Kraft, d. h. der zweite Leiter giebt an der Contactstelle mehr lebendige Kraft ab als er empfängt — es tritt eine Abnahme der Temperatur ein. So würde sich der PELTIER-Effekt erklären. Aus den gleichen Anschauungen leitet er auch die thermoelektrische Kraft ab.

F. KOHLRAUSCH[1]) macht die Annahme, dass jeder Wärmestrom von einem elektrischen begleitet sei und umgekehrt. Beide stehen in einem von der Natur des Leiters abhängigen Verhältniss. Die wärmebewegende Kraft des Stromes ist proportional der elektromotorischen Kraft des Wärmestromes in demselben Körper angenommen (wegen der Proportionalität zwischen Wärme- und Elektricitätsleitung). Diese Annahme führt zu ähnlichen Schlüssen wie THOMSON's Theorie. Gegen die KOHLRAUSCH'sche Hypothese sind Bedenken namentlich von BUDDE[2]) erhoben worden.

LODGE[3]) geht aus von der Vorstellung, dass durch die Schwingungen der Moleküle eine elektromotorische Kraft erzeugt werde, die einen Strom hervorrufe.

Eine grosse Reihe theoretischer Untersuchungen suchen das Unbefriedigende der THOMSON'schen Theorie, dass nur ein Theil der wirklichen Vorgänge umkehrbar ist, zu umgehen (LORENTZ[4]), BUDDE, LORBERG, PARKER). Andere gehen von den allgemeinsten Annahmen aus (DUHEM) und nehmen Rücksicht darauf, wie die nicht umkehrbaren Processe die anderen beeinflussen können (BOLTZMANN), wieder andere suchen von den einfachsten Annahmen aus die Consequenzen zu ziehen (PLANCK). Zunächst scheinen uns aber doch, so lange nicht vielleicht durch ganz neue Erscheinungen der Weg zu einer plausiblen Vorstellung gebahnt wird, systematische Untersuchungen an gut charakterisirtem Material (flüssigen metallischen Leitern) zu fehlen.

BOLTZMANN, Wien. Ber. 96, 2. Abthlg., pag. 1258. 1887.
P. DUCHEM, Ann. de l'éole normale (3) 2, pag. 263—302, 405—424. 1885.
H. A. LORENTZ, Arch. Néerl. 20, pag. 129. 1885.
DUHEM, Compt. rend. 104, pag. 1606. 1887. Beibl. 11, pag. 726. 1887.
BUDDE, WIED. Ann. 30, pag. 664. 1887 (im Anschluss an die Arbeit von LORENTZ).
LORBERG, WIED. Ann. 34, pag. 662, 736. 1888.
J. PARKER, Phil. Mag. (5) 26, pag. 353; 27, pag. 72.
H. A. LORENTZ, WIED. Ann. 36, pag. 593. 1889.
M. PLANCK, WIED. Ann. 36, pag. 624. 1889.

---

[1]) F. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. 156, pag. 601. 1875.

[2]) BUDDE, WIED. Ann. 21, pag. 277. 1884. Dagegen F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 23, pag. 477. 1884.

[3]) LODGE, Phil. Mag. (5) 2, pag. 524. 1876.

[4]) LORENTZ setzt die ganze Energie U eines Körpers $U = U' + \frac{1}{2}E\varphi$, wenn E die elektrische Ladung, φ sein Potential bedeutet. Dabei wird aber U' auch noch als Function der Elektrisirung betrachtet. Er leitet daraus den folgenden Schluss ab: Ist die Potentialdifferenz zweier Metalle nicht lineare Function der Temperatur, so ist $\frac{\partial^2 U'}{\partial E \partial T} \gtrless 0$, woraus folgt, dass $\frac{\partial U'}{\partial T}$, d. h. die Wärmecapacität des Körpers von seiner Ladung abhängig ist; und zwar wird sie je nach dem Vorzeichen derselben in entgegengesetztem Sinne beeinflusst. BUDDE unterscheidet wieder zwischen $\frac{\partial U'i}{\partial E}$ und $\frac{\partial U'\omega}{\partial E}$, wo der Index i sich auf Elektricität im Innern, der Index ω sich auf solche an der Oberfläche bezieht; der erstere Quotient ist nur von der Natur des Leiters, der letztere auch vom ungebenden Medium abhängig zu denken. — PLANCK führt den Begriff der elektrischen Entropie ein. Betreffs des Näheren muss auf die Originalabhandlungen verwiesen werden.

III. Einige numerische Angaben.

20) Nach MATTHIESSEN[1]) sind, die elektromotorische Kraft zwischen reinem Silber und Kupfer gleich 1 gesetzt, die thermoelektrischen Kräfte gegen Silber:

Wismuth (käufl., gepr. Draht)	+35·81	Antimon (rein, gepresst)	+ 0·04
Wismuth (rein)	32.91	Silber (rein, hart)	+ 0·00
Wismuthkrystall (axial)[2])	24·59	Gaskohle	— 0·06
Wismuthkrystall (äquatorial)[3])	17·17	Zink (rein, gepresst)	— 0·21
Cobalt No. 1 (gepresst)	8·98	Kupfer (galvanoplastisch)	— 0·24
Kalium	5·49	Cadmium (rein)	— 0·33
Argentan (hart)	5·24	Antimon (käuflich, gepresst)	— 1·90
Nickel (eisenhaltig)	5·02	Strontium (gepresst)	— 2·03
Cobalt No. 2	3·75	Lithium (gepresst)	— 3·77
Palladium (hart)	3·56	Arsen (rein)	— 3·83
Natrium	3·09	Calcium (gepresst)	— 4·26
Quecksilber	2·52	Eisen (Clavierdraht No. 4)	— 5·22
Aluminium (hart)[4])	1·82	Antimon (axial)	— 6·96
Magnesium (gepresst)[5])	1·17	Antimon (äquatorial).	— 9·43
Blei (rein)	1·03	Rother Phosphor	— 9·60
Zinn (rein, gepresst)	+ 1·00	Antimon (rein, gegossen)	— 9·87
Kupfer No. 1 käuflich	+ 1·00	12 Thle. Wismuth, 1 Thl. Zinn	— 13·67
Kupfer No. 2 käuflich	+ 0 92	2 Thle. Antimon, 1 Thl. Zink	— 22·70
Platin käuflich	+ 0·72	Tellur	—179·80
Gold (rein, hart)	+ 0·61	Selen	—290·00
Iridium	+ 0·16		

Die Temperaturen lagen etwa zwischen 4° und 40° C. Zur Reduction auf absolutes Maass macht MATTHIESSEN die Angabe, dass ein aus Kupfer No. 1 und Argentan gebildetes Thermoelement, dessen Temperaturen resp. 7° und 25° C. waren, in WEBER'schem Maass die elektromotorische Kraft $18·4 \cdot 10^6$ (*mgr, mm, sec*) d. h. 184 Mikrovolt besass.

21) E. BECQUEREL's Bestimmungen. Seine Zahlen beziehen sich auf den Fall, dass die eine Löthstelle 0°, die andere 100° C. hat. Er verglich sie mit einem Bi/Sb-element; seine elektromotorische Kraft (0° und 100°) war = 0·004826 Daniell. Das Vorzeichen + heisst wieder, dass der Strom zum mit + bezeichneten Körper durch die erwärmte Stelle fliesst.

Antimonlegirungen (mit Kupfer combinirt).

	Daniell = 1000 gesetzt
Antimon 806, Cadmium 696 } gleiche Aequivalent; sehr brüchig	+ 21.41
Antimon 4, Cadmium 2, Zink 1 } sehr brüchig	+ 13·80
Antimon 806, Cadmium 696, $\frac{1}{10}$ der Mischung Wismuth } résistant	+ 13·00

[1]) MATTHIESSEN, POGG. Ann. 103, pag. 412. 1858.

[2]) Spaltungsebene in Richtung des Stromes.

[3]) Spaltungsebene senkrecht zur Richtung des Stromes. Vergl. auch SVANBERG, POGG. Ann., Ergänzungsband III., pag. 153. 1853.

[4]) 2·34 Si; 5 89 Fe; 91·77 § Al.

[5]) Gepresst immer für durch »Pressen hergestellten Draht«.

	Daniell = 1000 gesetzt
Antimon 806, Zink 406 } gleiche Aequivalent; brüchig . . .	+ 9·02
Antimon 806, Zink 406, $\frac{1}{10}$ der Mischung Wismuth } résistant[1])	+ 7·75
Antimon 4, Cadmium 2, Blei 1, Zink 1 } ein wenig brüchig	+ 7·31
Antimon 4, Cadmium 2, Zink 1, Zinn 1 } assez réstitant	+ 4·52
Antimon 2, Zink 1, Zinn 1 } assez résistant	+ 4·23
Antimon 12, Cadmium 10, Zink 3 }	+ 3·45
Antimon 10, Tellur 1 }	+ 1·14
Antimon 10, Wismuth 1 } Antimon 10, Natrium 1 giebt ungefähr gleichen Werth	+ 1·00
Antimon 4, Eisen 1 } sehr hart und schmelzbar	+ 0·41
Antimon 8, Magnesium 1	+ 0·31
Antimon 8, Blei 1	+ 0·14

Wismuthlegirungen (mit Kupfer combinirt).

	Daniell = 1000 gesetzt
Wismuth	— 3·91
„ 2, Antimon 1	— 2·95
„ 4, „ 1	— 4·63
„ 8, „ 1	— 5·73
„ 10, „ 1	— 6·20[2])
„ 12, „ 1	— 6·08
„ 2, Zinn 1	+ 0·74
„ 10, Selen 1	— 2·11
„ 12, Zink 1	— 2·73
„ 12, Arsen 1	— 4·22
Wismuth und Schwefelwismuth zu gleichen Theilen zusammengeschmolzen	— 6·19

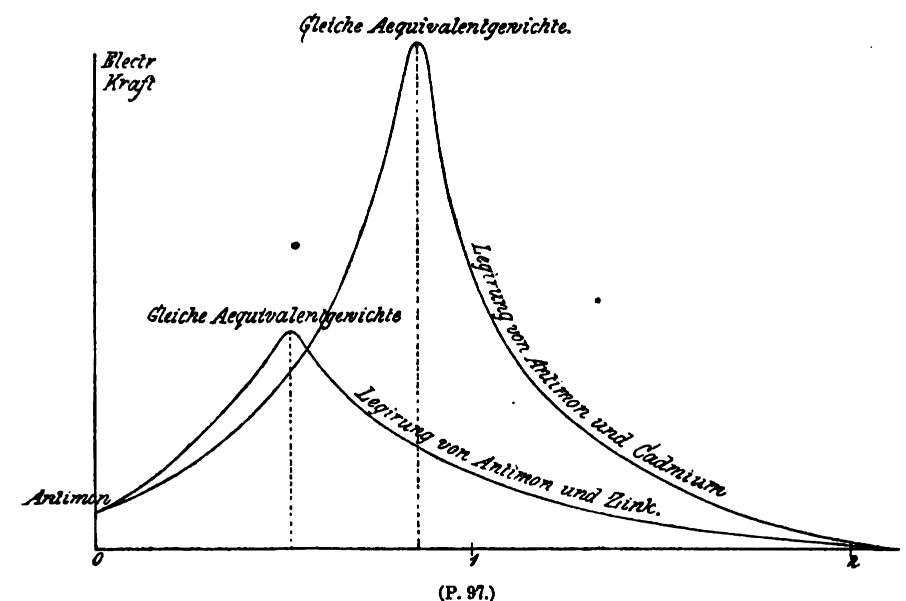
Interessant und der Verfolgung werth sind die Beobachtungen, dass die thermoelektrische Kraft von Legirungen bei continuirlich wechselnder Zusammensetzung ein Maximum erreicht, sobald beide Stoffe nach gleichen Aequivalentverhältnissen gemischt sind[3]). Fig. 97 erläutert dies; als Abscisse ist das Verhältniss der Metallgewichte aufgetragen.

[1]) Als BEQUEREL'sches Antimon bezeichnet.

[2]) Als BECQUEREL'sches Wismuth bezeichnet.

[3]) l. c. pag. 410; vergl. auch u. A. ROLLMANN, POGG. Ann. 83, pag. 77; 84, pag. 275. 1851; 89, pag. 90. 1853.

Sehr grosse Kräfte geben die Schwefelmetalle; sie sind aber je nach ihrer Behandlungsweisse sehr variabel; im besten Zustande würden, mit Neusilber combinirt, bei 100° Temperaturdifferenz 29 Elemente = 1 Daniell sein.



(P. 97.)

Einige andere Zahlen sind (gegen Kupfer):

	Daniell = 1000
Tellur	+ 39·95
Schwefelkupfer (Sulfür) Maximum	+ 32·7
Schwefelkupfer (Sulfür) Mittel	+ 18·3
Eisen, gewöhnliches	+ 0·95
Silber	+ 0·03
Blei	— 0·19
Quecksilber	— 0·48
Nickel	— 1·63
Cobalt	— 2·24
BEQUEREL's Wismuth	— 6·20

Bezüglich weiterer Zahlen müssen wir auf WIEDEMANN's Galvanismus und die dort angeführte Literatur verweisen. Sie verlieren sich in zuviel Einzelheiten.

Weitere Literatur:

R. BUNSEN, POGG. Ann. 123, pag. 505. 1864 (Pyrolusit steht über dem Wismuth und natürlicher Kupferkies noch weit über dem Pyrolusit; Pyrolusit/Pt kann bis auf $\frac{1}{10}$ Volt gebracht werden.

W. FLIGHT, Phil. Mag. (4) 30, pag. 337. 1865 prüft qualitativ eine grosse Zahl von Mineralien und ordnet sie in eine Reihe. Geschmolzener Kupferglanz liegt jenseits des Tellurs.

SCHRAUF und DANA, Abh. Wien. Acad. (21) 69, pag. 142. 1874 (Untersuchung einer grossen Zahl von Mineralien; man findet oft + und — Stellen in scheinbar regellosester Folge auf einem Krystall z. B. Pyrit wechseln; in anderen Fällen wieder grosse Regelmässigkeit; das Innere und die Oberfläche verhalten sich gleich, wieder in anderen kommt man aus einer positiven Schicht zu einem negativen Kern; eine Beziehung zu Hemiëdrie ist nicht erkennbar, dagegen scheint einem Wechsel des thermoelektrischen Verhaltens stets ein Wechsel der chemischen Bestandtheile, jedenfalls immer — in den constatirbaren Fällen — eine Veränderung der Dichte zu entsprechen).

A. CAMPBELL, Beibl. 13, pag. 820. 1889. WOOD'sches Metall zeigt beim Durchgang durch den Schmelzpunkt keine plötzliche Aenderung der elektrischen Kraft; nur die Tangente scheint unstetig zu sein oder wenigstens rasch zu wechseln. Aehnliche Resultate hatte schon früher OBERMEYER uud FITZ-GERALD-MINARELLI bei anderen Metallen erhalten. OBERMEYER, Wien. Ber. 66 (2), pag. 65. 1872; FITZ-GERALD-MINARELLI, Wien. Ber. 71 (2), pag. 694. 1875.

F. BRAUN.

Die elektrische Beleuchtung.

I. Das elektrische Bogenlicht.

Der elektrische Lichtbogen entsteht, wenn man den Strom einer Elektricitätsquelle (Batterie, Dynamomaschine, Akkumulator), welche mindestens 40 Volt Spannung besitzt, zwischen zwei Kohlenelektroden durch eine dünne Luftschicht übergehen lässt. Auch bei anderen Substanzen für die Elektroden als Kohle bildet sich ein Lichtbogen, praktisch zur Beleuchtung verwendet wird jedoch nur das Bogenlicht zwischen Kohlenelektroden.

Die beiden Kohlen müssen vor der Trennung erst zur Berührung gebracht worden sein, um überhaupt dem Strom den Durchgang zu gestatten. Ist das geschehen und werden die Kohlen dann getrennt, gewöhnlich bis auf einen Abstand von 2—4 *mm*, so geht der Strom durch die Luftschicht zwischen ihnen, in welcher Kohletheilchen sich befinden, über. Dieser Strom erwärmt die Kohlen und bringt deren Enden, die an die Luftschicht grenzen, zur hellen Weissgluth, wenn er stark genug ist. Zugleich bringt er auch die festen Theilchen in der Luftschicht zum Glühen und diese bilden den eigentlichen Lichtbogen. Dagegen ist die Lichtstärke dieses Lichtbogens sehr unbedeutend im Vergleich zu der Lichtstärke, welche die Enden der beiden Elektroden besitzen und ausstrahlen. Die positive Kohle (d. h. die mit dem positiven Pol verbundene) ist 4—5 mal so hell, als die negative. Zugleich mit diesem Durchgang des Stromes findet eine Zerstäubung der Kohlen statt, welche auch wesentlich die positive Kohle betrifft. Es fliegen von der positiven und negativen Kohle dauernd Theilchen fort und gehen sowohl in den Zwischenraum, wo sie den Lichtbogen bilden, als seitlich nach aussen. Dabei höhlt sich die positive Kohle aus und bildet einen Krater, während die negative Kohle sich zuspitzt. Wenn das Bogenlicht zur Beleuchtung benutzt wird, so wird deswegen die positive Kohle, die kraterartig vertieft ist und hell leuchtet, über der negativen angebracht, um möglichst viel Licht seitlich nach unten zu werfen. Die Hitze des Lichtbogens verbrennt beide Kohlen und zwar von der positiven etwa doppelt so viel, wie von der negativen. Man giebt deshalb häufig der positiven Kohle den doppelten Querschnitt, damit beide Kohlen dieselbe Zeit aushalten.

Die Stromstärke in den Bogenlampen lässt man je nach der Grösse zwischen 3 und 20 Ampère variiren und rechnet bei einer Bogenlampe mittlerer Grösse für jedes Ampère etwa 100 Normalkerzen Helligkeit. Schwächere Bogenlampen als mit ca. 300 Normalkerzen werden nicht benutzt, ebenso nur ausnahmsweise stärkere als für ca. 3000 Normalkerzen. Der Zusammenhang zwischen Stromstärke und mittlerer Helligkeit ist aus praktischen Ergebnissen von W. KOHLRAUSCH[1]) in folgender Tabelle vereinigt worden.

[1]) W. KOHLRAUSCH in Handbuch der Architektur III 4 (2. Aufl.), pag. 63. 1891.

Stromstärke der Lampen in Ampère	3	4	5	6	8	10	13	16	20
Mittlere Helligkeit in Normalkerzen	280	390	500	600	850	1100	1600	1200	3000

Beim Betrieb mit Wechselströmen brennen beide Kohlen ungefähr gleich schnell ab und spitzen sich beide zu. Die Lampen erfordern dabei eine Spannung von 30—40 Volt. Der Widerstand des Lichtbogens, wie er sich direkt aus Messungen ergiebt, folgt scheinbar nicht dem OHM'schen Gesetz, insofern als er der Länge nicht proportional ist. Es beruht das darauf, dass in dem Lichtbogen eine elektromotorische Gegenkraft vorhanden ist, deren Grösse etwa 38—39 Volt beträgt[1]). Die Ursache dieser Gegenkraft beruht (direkt oder indirekt) auf dem verschiedenen Verhalten des positiven und negativen Pols, welches sich in der Verflüchtigung der positiven Kohle und dem verschieden raschen Abbrennen derselben zeigt. Wenn das Bogenlicht zu zischen beginnt, sinkt diese Gegenkraft auf ca. 20 Volt.

Damit das Bogenlicht dauernd constante Helligkeit besitze, muss im Lichtbogen constant dieselbe Energiemenge verbraucht werden, d. h. es muss die Zahl der Voltampère (Watt), welche das Bogenlicht verbraucht, dieselbe bleiben. Dazu muss das Bogenlicht regulirt werden, weil sonst durch das Abbrennen der Kohlen sich die Länge des Lichtbogens und damit der Energieverbrauch ändert. Die Aufgabe der Regulirung ist also, das Produkt aus Stromstärke und Potentialdifferenz an den Klemmen der Lampe constant zu erhalten.

Bei den Lampen für Einzellicht durchfliesst ein Strom, dessen Stärke constant erhalten werden soll, die Kohlen. Es muss daher der Abstand der Kohlen so regulirt werden, dass die Stromstärke constant bleibt.

Bei der Parallelschaltung von Lampen hat man Ströme von constanter Klemmspannung und schaltet, je nach der Grösse dieser Klemmspannung, entweder je eine Lampe, oder je zwei hintereinandergeschaltete Lampen parallel. Da bei der Parallelschaltung gewöhnlich eine Potentialdifferenz in den beiden Hauptleitungen von 110 Volt herrscht, so entfällt dann auf jede Lampe 55 Volt, von denen 39 für die elektromotorische Gegenkraft, 2 für den Lichtbogen, 3 für die Kohlen, 1 für die Regulirung und 10 für die Ueberwindung eines Vorschaltwiderstandes verwendet werden, der die Lampen ruhiger brennen macht.

Bei der Hintereinanderschaltung der Lampen muss man Ströme constanter Stärke anwenden und die Aufgabe der Regulirung ist es, diese Stromintensität constant zu erhalten. Für jede Lampe braucht man 45—50 Volt Spannung.

Die Regulirung besteht bei allen Lampen aus zwei Haupttheilen, der elektrischen und der mechanischen Regulirung.

Die elektrische Regulirung wird vom Strom selbst besorgt. Sie hat die Aufgabe, den Abstand der Kohlen so zu verändern, dass die Energie in jeder Lampe pro Sekunde dieselbe bleibt. In Bezug auf die elektrische Regulirung sind drei Hauptfälle zu unterscheiden:

1) Hauptstromlampen. Bei diesen durchfliesst der Hauptstrom selbst den Regulirungsmagneten und bewirkt ein Anziehen des Ankers, wenn er zu stark, ein Nachlassen desselben, wenn er zu schwach wird. Als Gegenkraft dient gewöhnlich eine Feder oder dergl. Durch die Anziehung des Ankers

[1]) V. v. LANG, WIED. Ann. 26, pag. 145. 1885; ARONS, WIED. Ann. 30, pag. 95. 1887.

werden die Kohlen von einander entfernt und damit der Strom geschwächt, durch das Nachlassen derselben werden sie einander genähert und dadurch der Strom verstärkt. Diese Lampen sind anwendbar für Einzellicht und für Einzellampen in Parallelschaltung, aber nicht für Serienlampen, weil sich zwei solche Lampen gegenseitig stören.

2) Nebenschlusslampen. Bei diesen liegt der Regulirungsmagnet im Nebenschluss zu dem Hauptstrom, der durch die Kohlen geht. Wird der Abstand der Kohlen zu gross, also der Hauptstrom zu schwach, so wird der Nebenschlussstrom zu stark und der Magnet zieht einen Anker an, der die Kohlen einander nähert. Umgekehrt ist es, wenn der Abstand der Kohlen zu klein wird. Brennen zwei Lampen hintereinander und sei bei der ersten der Kohlenabstand zu gross, bei der zweiten gerade normal, so wird durch die Regulirung der Kohlenabstand der ersten Lampe vermindert, dadurch wird der Hauptstrom in der ersten und zweiten Lampe verstärkt, also auch der Nebenschlussstrom in der ersten und zweiten Lampe vergrössert, und die Kohlen der zweiten Lampe nähern sich einander. Es wirkt auch hierbei die Regulirung der einen Lampe schädlich auf eine zweite Lampe ein, aber nicht in demselben Maass, wie bei Hauptstromlampen.

3) Die dritte Art Lampen sind die Differentiallampen, zuerst von Hefner-Alteneck construirt. Bei ihnen theilt sich der Strom, der in die Lampe eintritt, in zwei Theile. Der erste, Haupttheil, geht durch die Kohlen und einen Regulirungsapparat mit wenigen, dicken Umwindungen. Der zweite, Nebenstrom, geht durch einen Regulirungsapparat mit vielen dünnen Umwindungen. Wird der Kohlenabstand zu klein, so wird der Hauptstrom zu stark und entfernt die Kohlen von einander. Bei dieser Art der Regulirung ist jede zweite und folgende Lampe ganz unabhängig von den Vorgängen in der ersten; sie ist also anwendbar bei der Serienschaltung von Bogenlampen.

Die elektrischen Vorrichtungen zur Regulirung bestehen entweder aus Elektromagneten oder aus Solenoiden mit Eisenkernen. Und zwar werden bei den Solenoiden die Eisenkerne entweder cylindrisch oder konisch zugespitzt angewendet.

Die Regulirung hat nicht bloss die Aufgabe, den Kohlenabstand constant zu erhalten, sondern auch die, beim Beginn der Beleuchtung die Kohlen bis zur Berührung zu bringen und sie dann zu trennen. Es wird diese Aufgabe, sowie die der gleichmässigen Bewegung der Kohlen nicht durch die elektrische Regulirung allein, sondern noch durch mechanische Regulirungsmittel hervorgebracht, durch welche sich die Lampen verschiedener Systeme unterscheiden.

Die verschiedenen Systeme von Lampen sind von Silvanus Thompson[1]) in folgender Weise classificirt worden nach den 7 Hauptheilen, welche die Regulirung enthält.

I. Die treibende Kraft, welche die Kohlen einander nähert. Dazu benutzt man entweder 1) die Schwerkraft, sei es, dass man die obere Kohle direkt fallen lässt oder durch ein Uhrwerk bewegt. 2) Spiralfedern, 3) elektromagnetische Motoren, 4) heisse Luft: Die durch den Flammenbogen erhitzte Luft treibt ein Flügelrad, welches die Kohlen bewegt.

II. Erzeugung des Lichtbogens. Die Trennung der Kohlen im Anfang der Beleuchtung wird bewirkt 1) durch ein Getriebe, 2) durch Senkung der unteren Kohle durch einen Magneten, 3) durch Hebung der oberen Kohle. Letzterer Modus ist bei allen neueren Lampen in Anwendung.

---

[1]) Silvanus Thompson, Elektrotechn. Zeitschr. X, pag. 308. 1889.

III. Die eigentlich mechanische Regulirung zerfällt nach THOMPSON in mehrere Hauptklassen:

1) Die Zahnstangengetriebe mit Sternrädchen und Sperrhaken, Flügelrädern, Pendeln, Bremsen u. s. w. Zu dieser Klasse gehören die meisten europäischen Lampenconstructionen.
2) Die Bremsen. Bei diesen bremst ein Ring oder dergl. die Bewegung der oberen Kohle.
3) Klauen mit Bremsrad.
4) Rolle und Schnur.
5) Magnetische Bremsung.
6) Motorlampen.
7) Hydrostatische und pneumatische Vorrichtungen zur Regulirung.

IV. Vorrichtungen, um zu schnelle Bewegungen zu vermeiden. (Luftstopfbüchsen, Pendel u. s. w.)

V. Vorrichtungen zum Ersatz abgenutzter Theile.

VI. Vorrichtungen, um den Lichtpunkt dauernd in gleicher Höhe zu halten, trotzdem die Kohlen ungleich rasch abbrennen.

VII. Vorrichtungen zum Wechseln der Kohlen bei Lampen mit Doppelkohlen.

VIII. Vorrichtungen zum Ausschalten einer Lampe aus dem Stromkreis.

Die einzelnen Lampenconstructionen selbst, deren Anzahl eine überaus grosse ist, können in diesem Werke nicht erwähnt werden. Man findet sie in elektrotechnischen Hand- und Lehrbüchern.

II. Das elektrische Glühlicht.

Während das Bogenlicht bisher nur für grosse Räume anwendbar ist, weil man dasselbe nicht mit geringerer Lichtstärke als einige Hundert Kerzen sicher erzeugen kann, ist für die Beleuchtung von kleinen Räumen und einzelnen Plätzen das elektrische Glühlicht ganz besonders geeignet, weil es eine ausserordentlich weitgehende Vertheilung des Lichtes gestattet und in der Helligkeit je nach der Herstellung von einigen Kerzen bis zu mehr als hundert Kerzen Stärke variirt.

Die Glühlampen beruhen auf der durch die JOULE'sche Wärme erzeugten Erhitzung eines dünnen Kohlenfadens bis zur Gelb- oder Weissgluth. Sie bestehen aus einem dünnen Faden aus Kohle, welcher sich in einem luftleer gepumpten Glasgefäss befindet. Die Kohlenfäden werden jetzt so hergestellt, dass Fäden aus organischer Substanz, aus Bambus oder Baumwolle oder Papier oder Collodium, verkohlt werden. Die verkohlten Fäden werden dann in eine Atmosphäre von Kohlenwasserstoffen gebracht und aus dieser wird durch den elektrischen Strom auf ihnen noch Kohle abgelagert, so dass man die Fäden in jeder beliebigen und messbaren Stärke und Leuchtkraft erhält. Die Enden des Kohlenfadens werden durch Verkupferung oder Cementirung mit Platindrähten verbunden, welche durch den Glaskörper der Lampe eingeschmolzen hindurchgehen und nach aussen führen. Aussen sind sie mit Kupferdrähten verbunden, von denen der eine gewöhnlich an den metallischen Boden des Glasgefässes, der andere an ein davon isolirtes, metallisches Schraubengewinde, welches seitlich in die Metallfassung der Lampe eingeschnitten ist, führt. Durch dieses Schraubengewinde wird die Lampe in ihre Fassung eingeschraubt (EDISON-Fassung). Bei anderen Lampen wird die Lampe in ihrer Fassung durch eine Art Bajonettverschluss befestigt (SIEMENS-Fassung).

Der Widerstand der Kohlenfäden ist gewöhnlich ein sehr hoher, so dass die Glühlampen mit Strömen von verhältnissmässig hoher Spannung und geringer Intensität betrieben werden. Bei den meist gebrauchten Glühlampen von 16 Kerzen Stärke beträgt der Widerstand in der Weissgluth ungefähr 200 Ohm. Im kalten Zustand ist der Widerstand nahezu doppelt so gross, wie in der Weissgluth.

Die Glühlampen werden alle parallel geschaltet, so dass sie an ihren Enden dieselbe Spannungsdifferenz erhalten. Gewöhnlich beträgt bei grossen Anlagen diese Spannungsdifferenz 100—110 Volt. Dabei erfordern die Glühlampen von 16 Kerzen, um normal zu brennen einen Strom von etwa 0·5 Ampère, so dass eine 16kerzige Glühlampe 50—55 Watt, jetzt ungefähr 53 Watt Effekt verbraucht. Es gehen also auf die Pferdekraft (736 Watt) ungefähr 14 Glühlampen dieser Grösse, oder ungefähr 220 Normalkerzen. Im Allgemeinen kann man jetzt bei Glühlampen jeder Grösse etwa 3·1 Watt Verbrauch per Normalkerze annehmen.

Ueber die Grösse der hauptsächlich gebrauchten Glühlampen und ihre elektrischen Verhältnisse geben folgende Tabellen Auskunft, von denen sich die erste auf die Glühlampen der Allgemeinen Elektricitäts-Gesellschaft in Berlin (sogenannte A. E. G. Glühlampen), die zweite auf Glühlampen von SIEMENS und HALSKE bezieht[1]).

A. E. G. Glühlampen.

Bezeichnung	*a*	*b*	*c*	*d*			*e*			*f*			*g*			*h*	*i*
Normalkerzen	4	6	8	8	10	10	16	16	16	25	25	25	32	32	32	50	100
Volt . . .	25	35	15	50	65	100	50	65	100	50	65	100	50	65	100	100	100
Ampère . .	0·70	0·57	1·03	0·5	0·48	0·33	1·00	0·77	0·5	1·56	1·20	0·78	1·98	1·52	0·99	1·45	2·8
Ohm . . .	28·6	61·4	14·5	100	135	303	50	84·5	200	32	54·2	128	25·3	42·8	101	68·9	35·7
Watt . . .	14	20	15·5	25	31	33	50	50	50	78	78	78	99	99	99	145	280
Watt pro Kerze	3·5	3·3	2·6	3·1	3·1	3·3	3·1	3·1	3·1	3·1	3·1	3·1	3·1	3·1	3·1	2·9	2·8

Glühlampen von SIEMENS und HALSKE.

Bezeichnug	I *A*	I	II		IV			
Normalkerzen	5	8	10	10	16	16	16	16
Volt	25	50	100	65	120	100	65	50
Ampère	0·70	0·56	0·39	0·54	0·48	0·57	0·80	1·09
Ohm	35·7	89·2	256	120	250	175	81·2	48·0
Watt	17·5	28	39	35·1	57·6	57	52·0	52
Watt pro Kerze . . .	3·5	3·5	3·9	3·51	3·6	3·6	3·2	3·2

Bezeichnung	VI				VIII			X	A_2	B_2	C_2	D_2	E_2
Normalkerzen	25	25	25	25	35	35	35	50	100	200	300	400	500
Volt . . .	120	100	65	50	120	100	65	100	100	100	100	100	100
Ampère . .	0·73	0·87	1·25	1·50	0·95	1·14	1·62	1·50	2·50	5·00	7·5	10·0	12·5
Ohm . . .	164	115	52·0	33·3	126	87·7	40·1	66·6	40·0	20·0	13·0	10·00	8·0
Watt . . .	87·6	87	81·25	75	114	114	105·3	150	250	500	750	1000	1250
Watt pro Kerze	3·5	3·5	3·2	3·0	3·3	3·3	3·2	3·0	2·5	2·5	2·5	2·5	2·5

Durch den Strom wird der Kohlenfaden der Glühlampen allmählich zerstäubt und es bildet sich an der Glasglocke ein Ueberzug von Kohle. Wenn die Glühlampen immer mit dem normalen Strom betrieben werden, der in obigen

[1]) UPPENBORN, Kalender für Elektrotechniker 1891.



Tabellen angegeben ist und bei dem sie ihre normale Lichtstärke haben, so hält der Kohlenfaden etwa 600—800 Brennstunden aus. Bei erhöhter Stromstärke aber nimmt die Lebensdauer ganz rapid ab, während sie bei geringerer Stromstärke auch bedeutend zunimmt.

Die Glühlampen werden, wie erwähnt, alle parallel geschaltet. Sie haben deswegen grossen Widerstand und sind für hohe Spannungen und geringe Stromstärken eingerichtet. In einigen wenigen Fällen benutzt man aber auch Glühlampen, namentlich für grosse Leuchtkraft von mehreren Hundert Normalkerzen, in Serienschaltung, sogenannte Serienglühlampen. Diese haben dann sehr geringen Widerstand, bestehen also aus dicken Kohlenstreifen, und werden mit starkem Strom von verhältnissmässig geringer Spannung betrieben.

III. Schaltung von Bogenlampen und Glühlampen.

Eine Anzahl Bogenlampen allein, ohne Glühlampen, die von einer Maschine gespeist werden sollen, schaltet man am besten hintereinander, da das Leitungsmaterial dann am wenigsten Kosten macht. Da jedoch jede Bogenlampe 40—45 Volt Spannung braucht, so kommt man, mit dem nothwendigen Spannungsverlust in den Leitungen, schon bei ca. 20 Lampen auf etwa 1000 Volt Spannung, welche man ungern in Betrieben anwendet, welche zugänglich sein müssen. Die Brush-Gesellschaft wendet allerdings Spannungen bis zu 2500 Volt an, betreibt also etwa 50 Bogenlampen hintereinander.

Glühlampen werden im Allgemeinen stets parallel geschaltet. Da die gebräuchlichen Spannungen der Glühlampen 50·65 und 100 Volt sind, so kann man parallel mit den Glühlampen auch Bogenlampen verwenden und zwar bei den beiden zuerst angeführten Spannungen je eine mit einem Widerstand, bei der letzten, meist gebrauchten Spannung, je zwei hintereinander mit einem Widerstand.

Die einfachste Vertheilung von Glühlampen und Bogenlampen in Parallelschaltung erhält man durch das Zweileitersystem. Bei diesem gehen von der Maschine zwei Hauptleitungen aus, welche 100 Volt Spannungsdifferenz haben, und es werden von beiden Leitungen Nebenleitungen abgezweigt, in welche die Glühlampen und Bogenlampen (auch Motoren) parallel geschaltet werden. Da die Hauptleitungen den Strom für alle Lampen führen müssen, so müssen ihre Querschnitte sehr gross sein. Wenn daher die Lampen auf eine grosse Fläche vertheilt werden müssen, so werden die Kosten der Leitung so erheblich, dass thatsächlich in der Praxis sich dieses Zweileitersystem nur für Flächen bis zu 600—800 *m* Radius eignet.

Um weitere Flächen mit Strom zu versorgen, ist man daher nach dem Vorgang von Edison und Hopkinson zu dem sogenannten Dreileitersystem übergegangen. Bei diesem werden zwei Maschinen von je 100 Volt Spannung hintereinander geschaltet, so dass an ihren Endklemmen eine Spannungsdifferenz von 200 Volt besteht. Von den beiden Endklemmen geht nun je eine Hauptleitung durch die Stadt, so dass diese beiden Leitungen eine Spannungsdifferenz von 200 Volt besitzen und daher die gesammte Energie, weil mit doppelter Potentialdifferenz, mit der halben Stromstärke fortleiten. Daher können diese Leitungen doppelt so viel Widerstand haben, als im früheren Fall. Zwischen diese beiden Lampen werden nun die Glühlampen zu je zweien hintereinander und alle solche Paare parallel geschaltet. Damit aber nicht immer die beiden hintereinander geschalteten Lampen zusammen brennen müssen, was bei der Stromvertheilung nicht angeht, so führt man noch von den mittleren Klemmen der beiden

Maschinen eine dritte Leitung, die sogenannte Ausgleichsleitung durch die Stadt und schaltet die Glühlampen einzeln zwischen je eine der Hauptleitungen und die Ausgleichsleitung ein. Wenn zwischen beiden Theilen der drei Leiter gleich viel Lampen brennen, so hat die Ausgleichsleitung die Stromstärke 0. Brennen auf der einen Seite mehr oder weniger, so fliesst ein von Null verschiedener Strom durch die Ausgleichsleitung und verstärkt den Strom der einen Maschine und schwächt den der andern. Im Maximum, wenn in der einen Hälfte des Leitungssystems gar keine Lampen brennen, wäre der Strom in der Ausgleichungsleitung so stark, wie in der Hauptleitung. Daher braucht die Ausgleichsleitung einen viel geringeren Querschnitt zu haben, als die Hauptleitungen. Man macht ihn aber häufig ebenso stark, wie bei diesen. In diesem ungünstigsten Falle erspart man also gegenüber dem Zweileitersystem bei gleicher Anlage $\frac{1}{4}$ an Leitungsmaterial und kann andererseits, wegen der doppelten Spannung, geringere Leitungsquerschnitte nehmen, so dass man ökonomisch nach dem Dreileitersystem eine Fläche von ca. 1000 — 1500 *m* Radius beleuchten kann.

Wenn man zwei Dreileitersysteme nebeneinander verwendet, gelangt man zu dem Fünfleitersystem, welches auch bereits praktisch verwendet ist. Bei diesem werden 4 Maschinen hintereinander geschaltet und ausser den beiden Hauptleitungen führen 3 Ausgleichsleitungen durch den Vertheilungsbezirk. Die ökonomisch zu beleuchtende Fläche ist bei diesem System weit grösser als beim Dreileitersystem, aber der Betrieb auch bedeutend weniger übersichtlich.

Für noch grössere Entfernungen tritt ein indirekter Beleuchtungsbetrieb ein und zwar entweder mit Gleichströmen durch Anwendung von Akkumulatoren oder mit Wechselströmen durch Anwendung von Transformatoren. Namèntlich die letzteren eignen sich bei grossen Entfernungen der Centralstation von dem zu beleuchtenden Bezirk, weil dabei die elektrische Energie auf weite Entfernungen mit sehr hoher Spannung und geringer Intensität (also auf dünnen Leitungsdrähten) fortgeleitet wird, während in dem Beleuchtungsbezirk an geeigneten Stellen durch Transformatoren die Ströme in solche von hoher Intensität und geringer Spannung (100 Volt) transformirt werden und dann direkt zur Beleuchtung verwendet werden können.

IV. Hilfsapparate für elektrische Beleuchtung.

Bei jeder elektrischen Beleuchtungsanlage sind Messapparate für die Stromstärke und Klemmspannung nothwendig und eingeführt, technische Messapparate, welche direkt die Stromstärke in Ampères, die Klemmspannung in Volt mit genügender Genauigkeit abzulesen gestatten, sogenannte Ampèremeter und Voltmeter.

Ferner sind überall, wo Lampen und Lampengruppen besonders zu betreiben sind, Ausschalter anzubringen, welche durch eine einfache Handhabung die Leitung für diese Lampe oder Gruppe zu unterbrechen oder zu schliessen gestatten.

Endlich sind Sicherheitsvorrichtungen bei jeder Beleuchtungsanlage nothwendig. Diese bestehen gewöhnlich in den sogenannten Bleisicherungen. Damit nicht durch Kurzschlüsse ein zu starker Strom durch die Leitungen und Lampen fliesse, welcher sie beschädigt und ausserdem Feuersgefahr hervorbringt, werden in die Hauptleitungen sowohl, wie in die Nebenleitungen, an passenden Stellen kurze Streifen von Blei eingesetzt, von solchen Dimensionen, dass sie durch einen Strom, der stärker ist als derjenige, für den sie construirt sind, ab-

schmelzen und dadurch die Leitung unterbrechen. Diese Bleisicherungen befinden sich in Kapseln, welche aus Schiefer, Glas, Porzellan, Steingut bestehen, damit nicht durch das schmelzende Blei Feuersgefahr entsteht. Jeder durchgeschmolzene Bleistreifen lässt sich rasch durch einen gleichen, von derselben Nummer, ersetzen[1]). GRAETZ.

Wärme und elektrische Arbeit von Ketten.

I. Wärme in Folge des Widerstandes.

1) RIESS[2]) hat zuerst für die Entladung der Leydener Batterie gezeigt, dass die Erwärmung eines Drahtes bei gleicher Capacität der Batterie dem Quadrate der entladenen Elektricitätsmenge und dem Widerstande proportional ist (für verschiedene Dimensionen und eine grosse Anzahl verschiedener Metalle). JOULE[3]) fand für den constanten Strom der Kette, dass die in der Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge proportional dem Quadrat der Stromstärke und dem Widerstand ist Er nahm verschiedene Längen und Dicken von Kupferdraht, ferner Eisen und Quecksilber. E. BECQUEREL[4]) und bald nach ihm LENZ[5]) stellten genauere Messungen an; BOTTO[6]) bestätigte die Folgerungen für specielle Fälle. — CLAUSIUS[7]) behandelte die Wärmewirkung bei Entladung der Batterie nach dem Princip der Erhaltung der Energie und leitete[8]) das Erwärmungsgesetz für den Strom (gewöhnlich als JOULE'sches Gesetz bezeichnet) theoretisch ab. Da die Prämissen der Ableitung durchaus unzweifelhaft sind, so haben die experimentellen Bestätigungen heutigen Tages nur noch ein untergeordnetes Interesse, so dass wir sie hier übergehen. Die Frage ist vielmehr jetzt in der Weise umgekehrt, dass man auf der experimentell ermittelten Wärmemenge absolute Bestimmungen (z. B. des mechanischen Wärmeäquivalentes) aufbaut; höchstens könnten Abweichungen vom JOULE'schen Gesetz interessiren, weil sie auf noch unbekannte Erscheinungen hinweisen würden.

2) Zwischen zwei Flächen, welche auf die resp. constanten Potentiale V_1 und V_2 geladen sind, befinde sich beweglich ein materieller Punkt, geladen mit der Elektricitätsmenge e. Bewegt er sich von V_1 bis V_2, so ist die elektrische Arbeit auf dem Wege $= (V_1 - V_2)e$. Folgt die Bewegung den Kraftwirkungen des Feldes (d. h. erfolgt sie von selber), so nimmt seine Geschwindigkeit zu und die elektrische Arbeit ist in kinetische Energie, d. h. in mechanische Arbeit L vollständig umgesetzt. Umgekehrt bei umgekehrter Richtung. Nimmt man an, die lebendige Kraft des Massenpunktes ändere sich nicht, sondern ihr Zuwachs werde durch reibungsähnliche Vorgänge vollständig in Wärme Q umgesetzt, so ist

$$Q = J \cdot L = J(V_1 - V_2)e. \tag{1}$$

---

1) Dieser Artikel über elektrische Beleuchtung ist durch ein Versehen vor dem folgenden zum Abdruck gebracht. WINKELMANN.

2) RIESS, POGG. Ann. 40, pag. 342. 1837; 43, pag. 63. 1838.

3) JOULE, Phil. Mag. 19, pag. 260. 1841.

4) BECQUEREL, Ann. Chim. Phys. (3) 9, pag. 21. 1843.

5) LENZ, POGG. Ann. 61, pag. 18. 1844.

6) BOTTO, Arch. de l'Electr. 5. 1845.

7) CLAUSIUS, POGG. Ann. 86, pag. 337. 1852.

8) CLAUSIUS, POGG. Ann. 87, pag. 415. 1852.

Dabei bezeichnet J das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit[1]):

$$J = 41{\cdot}6 \cdot 10^6 (GC^2S^{-2}/cal). \tag{2}$$

Dieser Fall tritt ein, wenn ein constanter Strom einen Leiter durchfliesst. Bezeichnet J die Stromstärke, r den Widerstand, an dessen Enden der Potentialunterschied $V_1 - V_2$ besteht, C eine Constante, t die Zeit, so ist

$$\begin{aligned} Q &= C \cdot I \cdot (V_1 - V_2)t \\ &= C \cdot I^2 r \cdot t \\ &= C \cdot \frac{(V_1 - V_2)^2}{r}\, t. \end{aligned}$$

Misst man die Elektricitätsmenge in Ampère $\times$ Sekunde, die Potentialunterschiede in Volt, so ist

$$\begin{aligned} 1\ \text{Ampère} &= G^{\frac{1}{2}}C^{\frac{1}{2}}S^{-1} \cdot 10^{-1}, \\ 1\ \text{Volt} &= G^{\frac{1}{2}}C^{\frac{1}{2}}S^{-2} \cdot 10^{8}. \end{aligned}$$

Daher die JOULE'sche Wärme für resp. $a\ Amp$, $v\ Volt$, $\varpi\ Ohm$ und $t\ sec$

$$\begin{aligned} Q(cal) &= \frac{a\ Amp \times v\ Volt \times t\ sec}{4{\cdot}2} \\ &= \frac{a^2(Amp)^2 \times \varpi\ Ohm \times t\ sec}{4{\cdot}2} \\ &= \frac{v^2\,(Volt)^2 \times t\ sec}{4{\cdot}2\ \varpi\ Ohm}, \end{aligned} \tag{3}$$

und die elektrische Arbeit

$$L\ Ergs = (Amp)^2 \times Ohm \times sec\, 10^7 = 10^7\ \text{JOULE}. \tag{3a}$$

Nach (3) giebt z. B. 1 *Amp* in 1 *Ohm*, während 1 *sec* die Wärmemenge 0·24 *cal.* Setzt man endlich

$$\begin{aligned} 1\ \text{Pferdekraft} = 1\ H \cdot P &= 75\ \frac{Krggew \times Meter}{sec} \\ &= 736 \cdot 10^7 (GC^2S^{-3}) \\ &= 736 \cdot 10^7 \left(\frac{Ergs}{sec}\right), \end{aligned}$$

so heisst dies

$$1\, H \cdot P = 736\ Volt \times Amp = 736\ \text{WATT}.$$

3) Es ist danach leicht, die Wärme sowohl, welche im ganzen Schliessungskreise einer Säule von der gesammten elektromotorischen Kraft E, wie in den einzelnen Theilen derselben entsteht, zu berechnen. Finden Verzweigungen in dem Stromkreise statt, sind aber keine inneren elektromotorischen Kräfte in denselben enthalten, so ist die Wärmemenge ein Minimum, wenn die Ströme sich nach dem OHM'schen Gesetz (KIRCHHOFF'schen Regeln) vertheilen; d. h. für jede andere Vertheilung, wobei aber dieselbe Elektricitätsmenge hindurchströmen soll, wäre die Wärmemenge grösser[2]).

4) Von der Wärmeentwickelung ist verschieden die Temperaturerhöhung; sie hängt von der Masse, der specifischen Wärme, Ausstrahlung und sonstiger äusserer Wärmeabgabe ab. Daraus erklären sich die beim Glühen von Drähten beobachteten Erscheinungen; z. B. ein in einer Glocke befindlicher Draht fängt an stärker zu glühen, wenn man die Glocke evacuirt; er wird schwächer glühend in Wasserstoff als in Luft, weil ersterer die Wärme besser abführt. Ueber die Gesetze des Glühens liegen Versuche vor von J. MÜLLER, ZÖLLNER, GROVE u. A.[3])

[1]) Die Grammecalorie soll mit cal., die Kilogrammecalorie mit Cal. bezeichnet werden.

[2]) Vergl. MAXWELL, Elektricityt, § 283.

[3]) Vergl. G. WIEDEMANN's Elektricität II, § 462—469. 1883.

5) Anwendungen. HANKEL[1]) hat die Verlängerung von Drähten durch die Stromwärme benützt, um Ströme damit zu messen. Ein langer, verticaler Draht ist oben an einem leicht beweglichen Wagebalken befestigt, unten endet er in einer Klemmschraube. Die Drehungen des Wagebalkens werden mit Spiegel und Scala beobachtet. Da die Erwärmung vom Quadrat der Stromstärke abhängt, so bietet die Anordnung für manche Zwecke Vortheile. Neuerdings hat CARDEW sie für technische Messungen (sogenannte Hitzdrahtvoltmeter) in Anwendung gebracht. — PFAUNDLER[2]) benutzt die in einem Draht entwickelte JOULE'sche Wärme für die Bestimmung specifischer Wärmen. Wegen der geringen Selbstinduction des Drahtes ist sie von HERTZ als Ersatz für das Dynamometer, neuerdings von Anderen zum Nachweis elektrischer Strahlung verwendet worden.

Sobald ein stromdurchflossener Draht constanten Temperaturzustand angenommen hat, so ist die ausgegebene Wärmemenge gleich der durch elektrische Arbeit in ihm erzeugten. Man kann daher die erstere aus Stromstärke und Widerstand ermitteln und darauf genaue, weil statische und relativ bequeme Messungen des Ausstrahlungsvermögens und der Wärmeleitung des umgebenden Mittels gründen. Dies hat SCHLEIERMACHER gethan[3]). Die Resultate gehören in ein anderes Gebiet.

Das mechanische Wärmeäquivalent ist dabei als bekannt angenommen. Umgekehrt giebt die Bestimmung der JOULE'schen Wärme ein Verfahren, das mechanische Wärmeäquivalent zu ermitteln. Dies ist von QUINTUS-ICILIUS[4]), H. F. WEBER[5]) und neuerdings von DIETERICI[6]) mit grosser Sorgfalt ausgeführt worden.

Periodisch an- und absteigende Ströme können einen Draht zum Tönen bringen[7]).

6) Dass auch elektrolytische Leiter auf einer Strecke, in welcher der Strom keine Aenderungen (durch Concentrationsverschiebungen, Elektrolyse) hervorbringt, eine nach Gleichung (3) bestimmte Wärmemenge entwickeln müsse, ist wohl *a priori* zuzugeben. Die Versuche von JOULE und BECQUEREL (l. c.) können angesichts von Wärmewirkungen, welche FARRE unter gleichen Bedingungen später fand und die kaum als JOULE'sche Wärme zu deuten sind, nicht als ausreichend betrachtet werden. Diesen Versuchen gegenüber hat später JAHN[8]) gezeigt, dass die JOULE'sche Wärme (wenigstens bei $CuSO_4$, $ZnSO_4$ und $SbCl_3$ zwischen Sb-Elektroden) durch Gleichung (1) bestimmt ist. In der Potentialdifferenz kann dabei noch ein, aber wahrscheinlich kleiner Potentialsprung in Folge von Polarisation enthalten sein; ferner war darin bei $SbCl_3$ ein sicher constatirter, ziemlich starker (rascher, aber doch stetiger Abfall) in Folge eines zeitlich entstehenden Uebergangswiderstandes. Das hierdurch entstehende Potentialgefälle ist natürlich ohne Weiteres in Gleichung (1) mitzurechnen.

7) Die Wärmewirkungen des Stromes kommen als störende Elemente in Betracht bei der von vielen Beobachtern behaupteten, von Anderen widersprochenen und jetzt wohl als mindestens an der Grenze des zur Zeit mit Sicher-

[1]) POGG. Ann. 75, pag. 206. 1848.
[2]) PFAUNDLER, Wien. Akad. Ber. 1869 und 1891; pag. 352.
[3]) SCHLEIERMACHER, WIED. Ann. 26, pag. 287. 1885; 34, pag. 623. 1888; 36, pag. 346. 1889.
[4]) QUINTUS-ICILIUS, POGG. Ann. 101, pag. 69. 1857.
[5]) H. F. WEBER, Züricher Vierteljahrschrift 1878, Beibl. 2, pag. 503.
[6]) DIETERICI, WIED. Ann. 33, pag. 417. 1888.
[7]) WIEDEMANN, El. II, § 470.
[8]) H. JAHN, WIED. Ann. 25, pag. 49. 1885; 31, pag. 925. 1887.

heit Beobachtbaren gelegen bewiesenen direkten Längenänderung, welche ein Strom in einem Draht hervorbringen soll. Auch der angegebene Einfluss des Stromes auf die Elasticität und Zerreissungsfestigkeit von Drähten gehört wohl theilweise hierher[1]).

II. Arbeit und chemischer Umsatz.

8) Eine galvanische Kette von der elektromotorischen Kraft E und dem inneren Widerstand R schicke durch den äusseren Widerstand r ihren Strom. Es bildet sich dann in t Secunden die JOULE'sche Wärme

$$Q = J \cdot I^2(r + R)t = J \cdot EIt = J \cdot EM$$

wenn M die durchgegangene Elektricitätsmenge bezeichnet.

Macht man R sehr klein gegen r, so bleibt alle Wärme im Schliessungsbogen. Diese Wärme muss ihr Aequivalent haben und es lag nahe anzunehmen, dass dies in den chemischen Processen zu suchen sei, welche sich in der Kette abspielen.

Wir wollen unter M immer verstehen diejenige Elektricitätsmenge, welche 2 *gr* Wasserstoff abscheidet (193000 Coulombs) und sie als die elektrochemische Elektricitätseinheit bezeichnen. Fliesst diese durch ein Element hindurch, so hat sich ein bestimmter chemischer Process gleichzeitig abgespielt (z. B. im Daniell sind 64 *gr* Cu aus $CuSO_4$ durch Zn verdrängt worden). Vollzöge sich dieser Vorgang als (nicht gerichteter) chemischer Process, so würde es von einer gewissen Wärmetönung H begleitet sein. Vollzieht sich der Process, indem er Strom liefert, so nahm man an, dass H nicht mehr da auftritt, wo die chemischen Produkte sich bilden, sondern als Wärme im Schliessungsbogen. Daher wäre

$$Q = H = J \cdot E \cdot M.$$

Daraus folgt in Verbindung mit dem FARADAY'schen Gesetz, dass die elektromotorische Kraft einer Kette proportional sein muss der Wärmetönung, welche die chemischen Processe, die sich in der Kette beim Durchgang der Elektricitätseinheit abspielen, als solche liefern würden.

Diese Auffassung hat JOULE 1841 auf experimentellem Wege zu erweisen gesucht[2];) von HELMHOLTZ wurde sie in seiner Erhaltung der Kraft ausgesprochen; ausführlicher erörtert und strenger zu beweisen versuchte sie 1851 W. THOMSON[3]) und auch CLAUSIUS[4]) hat sie adoptirt und kurz abgeleitet.

FAVRE begann im Jahre 1854 seine thermischen Untersuchungen über die hydroelektrischen Ströme. Wenn im Folgenden die Rede ist von Wärme in der Kette, Wärme im Schliessungsbogen etc., so soll immer gemeint sein diejenige Wärmemenge, welche durch den Durchgang der elektrischen Elektricitätseinheit hervorgebracht ist, bezw. diejenige chemische Wärme (Verbindungswärme, Wärmetönung), welche das elektrochemische Grammäquivalent (z. B. 2 *gr* H, 64 *gr* Cu etc.) bei seiner Umsetzung erzeugt.

9) FAVRE[5]) zeigte zunächst mit seinem Quecksilbercalorimeter (später Calorimeterbombe genannt), dass die ganze Wärme im Stromkreis die gleiche ist, als wenn der elektrische Process als chemischer verliefe. Er operirte meist mit SMEE-Elementen. Befinden sich diese in der Bombe und ist in den Stromkreis noch ein Widerstand eingeschaltet, der zunächst gleichfalls ganz in dem Calori-

[1]) Vergl. darüber G. WIEDEMANN, Elektr. II, § 471—481. Siehe daselbst auch die Molekularänderungen, welche nach langem Stromdurchgang beobachtet wurden.

[2]) Phil. Mag. 19, pag. 260, 275. 1841; 20, pag. 204, 18.

[3]) Phil. Mag. (4) 2, pag. 429. 1851.

[4]) Abhandlungen, 2. Bd., pag. 222. 1867.

[5]) FAVRE, Compt. rend. 39, pag. 1212. 1854.



meter liegt, so zeigt das Calorimeter eine gewisse Wärmemenge A an. Diese ist die gleiche, als wenn man das Zink sich ohne Strom auflösen lässt. Legt man den Widerstand ausserhalb der Bombe, so zeigt sie eine kleinere Wärmemenge a an; diese ergänzt sich aber mit der im äusseren Widerstand entwickelten JOULE'schen b zu A. Durchfliesst der Strom ausserhalb noch ein Voltameter, so erhält man wieder A, wenn man die zur Zersetzung verbrauchte (wie latent gewordene) Wärmemenge c hinzufügt; z. B.

I) Säule und Leitungen ganz im Calorimeter . . . . . $A = 18796$[1])
II) Säule durch äusseres Voltameter geleitet; Bombe giebt $a = 11769$
Wärme für H_2O Zersetzung hinzu . . . . $c = 6892$
$a + c = 18661.$

10) Diese direkten Consequenzen des Princips der Erhaltung der Energie fanden also Bestätigung. Complicationen traten aber ein, als FAVRE daran ging, zu ermitteln, wie sich die ganze Wärme auf die einzelnen Processe in einer Kette, in Voltametern etc. vertheile; z. B. sollte nach den THOMSON'schen Relationen in einem widerstandslosen Element gar keine Wärme mehr auftreten, sondern alle chemisch entwickelte Wärme nur als JOULE'sche Wärme im Schliessungsbogen sein. Hat das Element Widerstand (welchen FAVRE aus der Aenderung der Stromstärke durch zugefügten äusseren Widerstand berechnete), so müsste die ganze JOULE'sche Wärme der chemischen gleich sein. Dies fand sich aber z. B. für ein SMEE'sches Element nicht erfüllt[2]); es zeigte dasselbe immer noch eine Wärmeentwickelung von etwa 4000 cal., wenn die ganze Wärme im Stromkreis 18700 betrug, d. h. für JOULE'sche Wärme ca. 14700 verausgabt waren.

Diese für den Anfang sehr räthselhafte Wärme, welche man nach FAVRE hätte auffassen können, als wenn das Element ausser dem gewöhnlichen noch einen »elektrolytischen« Widerstand ρ besässe, zeigte sich noch von mannigfachen, zuerst nicht genügend berücksichtigten Umständen[3]) (z. B. Zinkabsatz auf dem Platin der Elemente) abhängig; später fasste er sie als eine lokale Wirkung auf, herrührend von Processen, welche dem eigentlich elektrolytischen folgen oder vorangehen. — Man könnte z. B. annehmen, dass der abgeschiedene Wasserstoff in eine andere Modifikation unter Wärmeentbindung übergehe[4]).

11) Die Einzelheiten der FAVRE'schen Messungen sind z. Thl. auch wegen späterer Berichtigungen wenig übersichtlich, und wir ziehen es vor, nach einer theoretischen Behandlung auf sie zurückzukommen. Aber eine mit der H-Entwicklung, wenn auch äusserlicher, als es nach FAVRE's Darstellung scheinen kann, zusammenhängende Frage sei wegen ihrer Folgerungen noch besprochen. FAVRE verglich[5]) die Wärmewirkungen der Elemente $Zn|SH_2O_4|Pt$ und $Zn|SH_2O_4|Pd$. Befinden sie sich mitsammt den Rheostaten im Calorimeter, so findet er

$Zn|SH_2O_4|Pt$ liefert 19834 cal.
$Zn|SH_2O_4|Pd$ „ 23938 „

Der Strom war so geschwächt, dass aller Wasserstoff vom Palladium absorbirt wurde.

---

[1]) Die Zahlen beziehen sich auf alte Aequivalente, der Widerstand des Voltameters, d. h. seine JOULE'sche Wärme konnte vernachlässigt werden.

[2]) FAVRE, Compt. rend. 46, pag. 658. 1858; 47, pag. 599. 1858; 67, pag. 1015. 1868.

[3]) FAVRE, Compt. rend. 67, pag. 1016. 1868; 68, pag. 1306. 1869.

[4]) Bestimmungen dieser Werthe auf galvanometrischem Wege vergl. BOSSCHA, POGG. Ann. 103, pag. 495. 1858; damit zusammenhängend POGG. Ann. 101, pag. 535. 1857; 105, pag. 396. 1858.

[5]) FAVRE, Compt. rend. 68, pag. 1306. 1869.

Daraus folgt: der Wasserstoff, wenn er aus dem Gaszustand sich mit Palladium verbindet, entwickelt 4154 Cal. Es fragt sich nun: kommt diese Wärmemenge dem Stromkreis zu gute (als elektrische Energie) oder tritt sie eintach als lokale Wärme auf?

Käme sie dem Stromkreis zu gute, so müsste sie — bei zu vernachlässigendem Widerstand des Elementes — als JOULE'sche Wärme im Schliessungsbogen erscheinen, wenn dem nicht so ist, so tritt sie im Element auf Er findet das Letztere. Er verbindet: $Zn|SH_2O_4|Pt$ — Rheostat — $Zn|SH_2O_4|Pd$ und misst aus dem in Smee entwickelten Wasserstoff die durchgegangenen Elektricitätsmengen. Der Rheostat hat so viel Widerstand, dass derjenige der Elemente zu vernachlässigen ist. Rheostat und je ein Element bleiben ausserhalb des Calorimeters; einmal befindet sich der Smee, das andere Mal das $Zn|SH_2O_4|Pd$-Element in der Bombe. Er findet:

$Zn|SH_2O_4|Pd$ in Bombe; diese giebt 8850 cal.
$Zn|SH_2O_4|Pt$ in Bombe; diese giebt 4668 cal.
Differenz 4182 cal.,

d. h. die Condensationswärme ist lokale Wärme. Sie ist, obschon mit dem eigentlichen elektrolytischen Vorgang verbunden, doch nur ein sekundärer Process.

12) Nach der gleichen Erwägung untersucht er auch andere Elemente und kommt zu der folgenden wichtigen Unterscheidung [1]). Es giebt drei verschiedene Processe:

1) Pro-elektrolytische — diese haben mit dem Strom nichts zu schaffen (etwa chemische Lösung von Zink).

2) Syn-elektrolytische: ihre Energie ist dem Stromkreis entlehnt oder kann in denselben übergeführt werden (transmissible, übertragbare Wärme) und im äusseren Kreis Wärme liefern. Als solche führt er auf Grund der Versuche an die Oxydation des Wasserstoffs im Grove.

3) Meta-elektrolytische: sie folgen auf die Elektrolyse. Sie hängen daher in gewisser, aber mehr zufälliger Weise mit ihr zusammen, aber ihre Energie kann nicht in Wärme des anderen Kreises verwandelt werden (Beispiele: Verbrennung von Wasserstoff im Stromkreis durch Wasserstoffsuperoxyd, Oxydation des Wasserstoffs im Ammoniak durch den Sauerstoff bei der Elektrolyse desselben, Vereinigung von Kalihydrat mit SH_2O_4 bei K_2SO_4-Elektrolyse, wenn beide nicht durch eine Thonzelle getrennt sind).

13) RAOULT [2]) bestimmte die Wärme (mit der FAVRE'schen Bombe), welche in einem Platindrahte entwickelt wird; die Potentialdifferenz F an seinem Ende maass er durch Abzweigung in Daniells als Einheit; die hindurchgegangene Elektricitätsmenge M aus der Kupferabscheidung in einem der stromliefernden Daniellelemente. Setzt man (immer wieder $M = 1$) die JOULE'sche Wärme Q

$$Q = K \cdot F,$$

so ist für F = Daniell, K die JOULE'sche Wärme. Er findet für alte Aequivalente

$$K = 23900 \text{ cal.}$$

Diese Wärme bezeichnet er als VOLTA'sche Wärme. Eine direkte Vergleichung mit der aus FAVRE's Wärmetönungen berechneten chemischen Wärme (23205) zeigt eine fast vollkommene Uebereinstimmung. Indem er nun die elektromotorische Kraft einiger anderer Elemente ($PbAc_2|ZnAc_2$; $AgAc_2|CuAc_2$;

---

[1]) Compt. rend. 73, pag. 767. 1871.

[2]) Ann. Chim. Phys. (4) 4, pag. 392. 1865.



Pt|SH_2O_4|Zn) mit dem Daniell und die so bestimmte elektrische Kraft mit der aus den Wärmetönungen berechneten vergleicht, findet er zwar theilweise erhebliche Abweichungen, kommt aber doch zu dem Schluss, dass sie sich im Wesentlichen in der durch die Theorie gegebenen Reihe folgen und meint, dass sie im Allgemeinen wenig verschieden seien.

14) Diesen Ansichten gegenüber hob EDLUND[1]) hervor, dass die bisherigen Versuche nicht zu dem Schluss berechtigen, dass die galvanische Wärme der chemischen gleich sei. Er weist auf den früher[2]) von ihm ausgesprochenen Satz hin: »Wenn ein galvanischer Strom einen Elektromotor in derselben Richtung durchläuft, wie der Strom, welcher vom Elektromotor erzeugt wird, so entsteht Absorption von Wärme; geht der Strom in entgegengesetzter Richtung, so entsteht Production von Wärme; die absorbirte resp. producirte Wärmemenge ist proportional der durchgegangenen Stromstärke multiplicirt mit der elektromotorischen Kraft auf der Stelle, wo die Wärmeveränderung geschieht.«

EDLUND wendet diesen Satz auf frühere und eigene Versuche an. Der Satz müsste aber lauten: es wird an der Stelle, wo ein Potentialsprung stattfindet, eine durch das Produkt aus Potentialsprung und durchgegangene Elektricitätsmenge gegebene Arbeit geleistet oder gewonnen. Ob sie aber als Wärme an dieser Stelle erscheint, oder ob sie als Arbeit etwa an einer anderen Stelle verwandt werden kann oder endlich sonstwo als Wärme auftritt oder theils als Arbeit, theils als Wärme, ist eine ganz andere Frage. Folgen sich z. B. die metallischen Leiter *A/B/A* in einem Stromkreis, so mag an der Stelle *A/B* eine elektrische Arbeit verloren, an *B/A* eine ebenso grosse geleistet werden; beide können sich doch kompensiren, wie die Arbeiten im aufsteigenden und absteigenden Schenkel eines Hebers, der mit reibungsloser Flüssigkeit gefüllt sei. Der Potentialsprung bedingt noch keine Wärmeproduction an der betreffenden Stelle[3]). Eine nothwendige Beziehung zu reversibeler Wärme folgt nur aus thermischen Veränderlichkeiten[4]). — Wenn andererseits in einem widerstandslosen Daniellelement Elektricität von niederem auf höheres Potential gebracht wird, so wird dazu eine entsprechende elektrische Arbeit verbraucht und diese kann im äusseren Kreise entweder als Wärme oder als Arbeit oder in beiden Formen erscheinen. Die Bestandtheile des Daniell verlieren diese Energie — thermometrisch nachweisbare Wärme braucht aber in ihm nicht zu entstehen; ja sie wird auch nicht entstehen, wenn alle Wärme in elektrische Energie übergeht. Aber gerade um die doch im Allgemeinen auftretende Wärme dreht sich die Frage. — Ich bin auf diese Frage bei dieser Gelegenheit eingegangen, weil der gleiche Schluss (z. B. zur Ableitung der PELTIER'schen Wärme meist in der Absicht, aus ihr die wahre Potentialdifferenz zweier Metalle zu berechnen) noch heute vielfach gezogen ist[5]).

15) Im Jahre 1878 hat der Berichterstatter die gleiche Frage von anderen Gesichtspunkten aus angegriffen[6]). Die potentielle chemische Energie, welche beim Zustandekommen einer chemischen Vereinigung verschwindet, tritt für gewöhnlich als Wärme auf, d. h. sie verwandelt sich in die kinetische Energie

[1]) EDLUND, POGG. Ann. 159, pag. 420. 1876.
[2]) EDLUND, POGG. Ann. 137, pag. 481. 1869.
[3]) BRAUN, Ber. Berl. Acad. 291. 1885.
[4]) Vergl. u. A. BRAUN, WIED. Ann. 33, pag. 337. 1888.
[5]) Vergl. z. B. MASCART und JOUBERT, Electricité. T. I, pag. 275. Paris 1882 im Anschluss an MAXWELL, Electricity, § 248. 1873.
[6]) BRAUN, WIED. Ann. 5, pag. 182. 1878.

von Molekularbewegung. Diese Umsetzungsart erfolgt aber auch dann, wenn Gelegenheit gegeben wäre (wie bei den Explosionen einer Gasmaschine), dass die potenzielle chemische Energie direkt in mechanische Arbeit sich verwandeln könnte. Der Annahme lokaler, oft enormer Temperatursteigerungen, welche erst durch Leitung und Mischung sich ausgleichen, kann sich auch der Chemiker bei den Reactionen, welche er vornimmt, nicht entziehen. Nimmt man daher an, dass auch bei den chemischen Umsetzungen in einer Kette, welche ja doch durch allmähliche Herabsetzung der Stromstärke continuirlich den rein chemischen Processen beliebig genähert werden können, die gleiche Umwandlungsart erfolgt, so muss man schliessen, dass man diese Wärme nicht vollständig in mechanische Arbeit umsetzen kann. Nur ein Theil ist in Arbeit verwandelbar, ein Theil wird in Wärme übergeführt. Nur bis zu demselben Betrag, bis zu dem man mechanische Arbeit aus dem chemischen Vorgang gewinnen könnte, kann auch elektrische Energie daraus erhalten werden[1]; der Rest bleibt Wärme uud bildet einen Theil der früher als sekundäre Wärme bezeichneten. Diese ist daher nichts Zufälliges, sondern etwas nothwendig mit jedem solchen elektrischen Process Verbundenes. In polarisationsfreien Ketten kann nun bei Entstehen der Verbindungen elektrische Energie (mechanische Arbeit) gewonnen werden, umgekehrt durch Zuführen derselben mechanischen Arbeit die Verbindung wieder zersetzt werden. Aus dieser Thatsache müssen wir schliessen, dass die Vorzüge umkehrbar sind. Dies ist eine Möglichkeit, sie umzukehren; in vielen Fällen könnten wir sie auch theoretisch (durch Dissociation) umkehren. Denkt man, der molekulare Process spiele sich nur ab zwischen zwei Temperaturen t und T, so könnte man von der bei T zugeführten Wärmemenge Q nur umwandeln in Arbeit

$$Q - q = Q\left(1 - \frac{T}{t}\right).$$

Der Process verlaufe continuirlich, anfangend mit der Temperatur t; dann entstehe die Wärmemenge δq_1 bei einer etwas erhöhten Temperatur t_1, nachher δq_2 bei t_2 u. s. f. und so gehe es fort, bis die Temperatur wieder t geworden (die Verbindung vollständig gebildet ist), so kann die Arbeit nur gewonnen werden

von der ersten Wärmemenge: $\delta l_1 = J \cdot \delta q_1\left(1 - \frac{t}{t_1}\right)$

von der zweiten Wärmemenge: $\delta l_2 = J \cdot \delta q_2\left(1 - \frac{t}{t_2}\right)$

etc.

$$\text{d. h. in Summa } \frac{1}{J} L = \sum \delta q - t \sum \frac{\delta q}{t} = Q - t \sum \frac{\delta q}{t}$$

Bezeichnet T die höchste Temperatur, welche überhaupt vorkam, so ist der grösste denkbare Werth

$$L = JQ\left(1 - \frac{t}{T}\right),$$

so dass

$$\frac{1}{J} L = Q - t \sum \frac{\delta q}{t} < Q\left(1 - \frac{t}{T}\right).$$

Wir wollen dies schreiben

$$L = J \cdot x \cdot Q,$$

[1] Vergl. darüber WIED. Ann. 5, pag. 198. 1878.

wo Q die Verbindungswärme, x einen echten Bruch darstellt. Ich habe ihn als elektromotorischen Nutzeffekt, L als mechanische Arbeitsfähigkeit bezeichnet.

16) In den meisten Ketten verlaufen mindestens zwei chemische Processe; die beiden Elektroden hat man mit ihren chemischen Vorgängen dann als zwei sich entgegenarbeitende Maschinen zu betrachten. Unterscheiden wir sie durch die Indices 1 und 2, so ist

$$L_1 = J \cdot x_1 Q_1$$
$$L_2 = J \cdot x_2 Q_2$$
$$L_1 - L_2 = M \cdot E = J(x_1 Q_1 - x_2 Q_2).$$

Darin bedeutet E die elektromotorische Kraft der Kette, M wieder die chemische Elektricitätseinheit. Die rechte Seite der Gleichung kann $\gtreqless Q_1 - Q_2$ sein. Früher betrachtete man nur diejenigen Ketten als frei von secundären Processen, wo

$$ME = J(Q_1 - Q_2)$$

ist, und da dies zufällig gerade für den meist untersuchten Daniell beinahe genau zutrifft, so war dies wohl der Hauptgrund, warum man den Thatsachen nicht gleichmässig Gerechtigkeit widerfahren liess.

Für den Daniell sind die Wärmemengen (für $M = 1$) $Q_1 - Q_2 = 50000$ cal. $= 100 \frac{\text{Cal.}}{2}$. Drückt man daher alle Wärmetönungen in halben Kilogrammcalorien aus, so wird der Daniell $= 100$ und allgemein in diesem Maasse (mit Unterdrückung des Faktors J)

$$E = x_1 Q_1 - x_2 Q_2.$$

Je nachdem nun $E \gtreqless Q_1 - Q_2$ ist, d. h. die elektrische Arbeit des Elementes $\gtreqless$ als die Wärmetönung, wird bei seiner Thätigkeit (von JOULE'scher Wärme abgesehen) das Element sich abkühlen, keine Temperaturänderung zeigen oder sich erwärmen. Aber auch wenn $E = Q_1 - Q_2$ ist, so ist zwar in Summa im Element keine Wärme verbraucht worden oder entstanden, in Wirklichkeit aber müssen, wenn die Betrachtungen richtig sind, an jeder Elektrode noch Wärmemengen auftreten, nur sind beide zufällig entgegengesetzt gleich. Auf die experimentelle Prüfung soll später eingegangen werden.

17) HELMHOLTZ[1]) ist 1882 durch allgemeine Erwägungen zu dem gleichen Resultate gelangt. Der Zustand eines Systems sei durch die Temperatur t und eine Anzahl unabhängiger Parameter p_a bestimmt; ist U seine innere Energie, dQ eine für eine unendlich kleine Aenderung zugeführte Wärmemenge, so ist

$$J dQ = \frac{\partial U}{\partial t} dt + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial p_a} + P_a \right) dp_a,$$

wo $P_a dp_a$ die ganze bei der Aenderung dp_a zu erzeugende, frei verwandelbare Arbeit bedeutet. Sind die Aenderungen umkehrbar und bedeutet S die Entropie des Systems, so ist

$$\frac{dQ}{t} = dS = \frac{\partial S}{\partial t} \partial t + \sum \frac{\partial S}{\partial p_a} dp_a.$$

Aus beiden Gleichungen folgt

$$J \cdot \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{t} \frac{\partial U}{\partial t}$$
$$J \cdot \frac{\partial S}{\partial p_a} = \frac{1}{t} \left(\frac{\partial U}{\partial p_a} + P_a \right).$$

[1]) HELMHOLTZ, Sitzber. Berl. Akad. 1882; pag. 7, Math. nat. Mittheilungen.

Daher ist

$$P_a = \frac{\partial}{\partial p_a}(JtS - U).$$

Setzt man

$$F = U - JtS,$$

so ist F, da U und S es sind, eine eindeutige Function von t und den Parametern p_a. Der absolute Werth der beiden Grössen Energie und Entropie ist je noch mit einer unbekannten additiven Constante behaftet. Nur die Aenderungen beider Grössen sind bekannt; bezeichnet z. B. q die Wärme, welche die Kette bei der Temperatur t an die Umgebung abgiebt oder von ihr entlehnt, so ist die entsprechende Entropieänderung q/t und daher $t \cdot S = q$. Die Grösse F nennt HELMHOLTZ die freie Energie; alle frei verwandelbare äussere Arbeit, speciell also auch die aus der Stromquelle zu erzielende mechanische Arbeit, d. h. die elektrische Energie ist durch die Aenderungen der Function F bestimmt. Geht also z. B. die Elektricitätsmenge M durch eine Kette hindurch, und habe sich dadurch die innere Energie um U, die Entropie um S geändert, so ist die elektrische Arbeit

$$L = E \cdot M = U - JtS.$$

$U = J \cdot Q$ wird im Wärmemaass durch die Wärmetönung gemessen, so dass also auch hiernach

$$L = EM = J(Q - tS) = J(Q - q)$$

wird. Der Ausdruck ist der gleiche und der Begriff der HELMHOLTZ'schen freien Energie deckt sich mit dem, was ich mechanische Arbeitsfähigkeit genannt hatte. Der Unterschied besteht lediglich darin, dass nach der Ansicht des Verfassers das q herrührt von den früher erörterten, supponirten Processen und daher immer bei einem einzigen chemischen Process wesentlich positiv sein sollte, während HELMHOLTZ über seinen Ursprung gar keine Annahme macht.

18) HELMHOLTZ leitet aber sowohl aus der freien Energie, als auch auf einem andern, direkten Wege eine Beziehung ab zwischen der verhältnissmässig leicht zu beobachtenden thermischen Veränderlichkeit eines Elementes und derjenigen Wärmemenge, welche beim Stromdurchgang als nicht in Arbeit verwandelbare Wärme im Element bleiben muss. Letztere folgt der Bedeutung der Grösse nach unmittelbar als

$$L - U.$$

Sie ergiebt sich aber auch als

$$t \cdot \frac{\partial E}{\partial t} \cdot M = J \cdot q.$$

Es folgt leicht aus der Gleichung

$$dQ = \alpha dt + \beta dM,$$
$$dU = dQ - EdM,$$

wenn man beachtet, dass dQ/t und dU vollständige Differentiale sind.

Diese Relation, wonach die nicht verwandelte Wärme denselben Ausdruck annimmt, wie er für die PELTIER'sche Wärme gilt, hat den grossen Werth, dass man die Wärme durch sekundäre Processe trennen kann von der, mit dem Vorgang selber nothwendig verbundenen Entstehung nicht verwandelter Wärme. Ueber seine Ableitung sei auf HELMHOLTZ l. c. verwiesen; eine sehr einfache Ableitung aus den Gleichungen des Berichterstatters vergl. WÜLLNER, Lehrbuch, IV. Bd. pag. 1168. 1886.

19) Experimentelle Prüfungen der Theorie der Nutzeffekte. BRAUN hat eine grosse Zahl von Ketten, welche nach dem Typus des Daniell gebaut waren,

auf ihre elektromotorische Kraft untersucht und die beobachteten Werthe mit den nach Thomson's Theorie berechneten verglichen[1]). Die Bestimmungen geschehen theils mit dem Quadrantelektrometer, theils durch Vergleichung mit einem Daniell'schen Element (Daniell ± Kette); in manchen Fällen, wo es besonders wichtig erschien, durch Vergleichung mit schwächeren constanten Ketten, so dass der resultirende Strom im untersuchten Element immer in derjenigen Richtung floss, welche auch das allein arbeitende (bloss durch Widerstände geschlossene) Element geben würde. Ob störende Polarisation eintreten würde für Ströme der benutzten Dichte, wurde besonders geprüft. Sie würde nur in Betracht kommen bei Eisensalzen (ändert dort aber an den Schlussfolgerungen nichts), ferner bei Gold- und Platinchlorid. Die Ketten mit Magnesium lassen wir, da sie der Verfasser von vornherein von der Discussion ausgeschlossen hat, hier ganz bei Seite. Wir geben nur die wesentlichsten Resultate, wegen Details auf die Originalabhandlungen verweisend. Die chemischen Zeichen sind stets so angeordnet, dass der Strom durch die Kette von links nach rechts geht. *E* bedeutet mit Elektrometer, *M* mit Multiplicator beobachtet; $\frac{1}{10}$ dass die Lösung ($\frac{1}{2}$ Grammäquivalent, z. B. 31·8 *gr* metallisches Kupfer im Liter) auf das zehnfache verdünnt war. Da das Metall der Lösung und der Elektrode identisch war, brauchen nicht beide angeführt zu werden.

Sulfate.

	Elektrom.	Multiplic.	berechnet	Differenz
$ZnSO_4 \mid CuSO_4$	—	98·9	100	— 1·1
Zn amalgamirt	—	100	100	—
$CdSO_4 \mid CuSO_4$	67·4	68·5	67	+ 0·4 bis 1·5
Cd amalgamirt	—	66 bis 67	—	—
$CdSO_4 \frac{1}{10}$	70·0	—	—	—
$CdSO_4 \frac{1}{10} \mid CuSO_4 \frac{1}{10}$	67·3	—	—	—
$CdSO_4 \mid FeSO_4$ [2])	9·3	6 bis 13	— 7·2	+ 13 bis 21
$ZnSO_4 \mid FeSO_4$	36·5	38 bis 40	+ 26	+ 14 bis 16
$FeSO_4 \mid CuSO_4$ [3])	—	58·6	74·4	— 15·8
$ZnSO_4 \mid Ag_2SO_4$ [3])	135·7	135·3	171·2	— 35·7
$CdSO_4 \mid Ag_2SO_4$ [3])	103·4	103·6	138·2	— 34·7
$CuSO_4 \mid Ag_2SO_4$	33·6	—	71·2	— 37·6

Nitrate.

	Elektrom.	Multiplic.	berechnet	Differenz
$Zn(NO_3)_2 \mid Cu(NO_3)_2$	—	89·8	100·4	—10·6 bis —14
$Cd(NO_3)_2 \mid Cu(NO_3)_2$	—	65	67·2	— 1·4
$Zn(NO_3)_2 \mid Cd(NO_3)_2$	—	24	33·2	— 9·2
$Zn(NO_3)_2 \mid AgNO_3$	—	130 bis 133	171·6	—41 bis — 93
$Cd(NO_3)_2 \mid AgNO_3$	102·7	105·3	138·4	— 35·7
$Cu(NO_3)_2 \mid AgNO_3$	—	39·5	71·2	— 31·7
$Pb(NO_3)_2 \mid AgNO_3$	—	85·7	102·4	— 16·7

---

[1]) Braun, Wied. Ann. 16, pag. 561. 1882.

[2]) Eisen sollte negativer Pol sein, ist aber positiver Pol.

[3]) Verdünnte H_2SO_4 dazwischen geschaltet.

Acetate.

	Elektrom.	Multiplic.	berechnet	Differenz
ZnAc | CuAc	—	96 bis 97	100·8	— 3·6
Zn amalgamirt	—	99·2	—	— 1·6
CdAc | CuAc	—	67·4 bis 68·2	71·4	— 3·6
ZnAc | CuAc	—	30·5	30	0
ZnAc | PbAc	49·1	49 bis 52	70	— 19
$\frac{1}{10}$ $\frac{1}{10}$	52·0	—	—	—
CdAc | PbAc	21·7	20·6	40·4	— 18·7
$\frac{1}{10}$ $\frac{1}{10}$	21·7	—	—	—
PbAc | CuAc	44·7	45·6	31·0	+ 14·0
$\frac{1}{10}$ $\frac{1}{10}$	45·4	—	—	—

Chloride.

	Elektrom.	Multiplic.	berechnet	Differenz
$ZnCl_2$ | $CuCl_2$ [1])	—	90 bis 97	100·6	—
$CdCl_2$ | $CuCl_2$	—	69·5	67·2	+ 2·3
$ZnCl_2$ | $CdCl_2$	—	26·0	33·4	— 7·4
$ZnCl_2$ | HCl | $PtCl_4$	150·3	131·3	141·4	—
$CdCl_2$ | HCl | $PtCl_4$	127·5	105 bis 112	108	—
$ZnCl_2$ | HCl | $AuCl_3$	171·4	163·7	183·6	—
$CdCl_2$ | HCl | $AuCl_3$	143·3	133·5	150·2	— 6·9
$PtCl_4$ | $AuCl_3$	13 bis 16	20·7	42·2	—

Jodide und Bromide.

	Elektrom.	Multiplic.	berechnet	Differenz
$ZnBr_2$ | $CuBr_2$	—	103	100·4	+ 2·6
	—	108 [2])	—	+ 7·6
$ZnBr_2$ | $CdBr_2$	—	23·0	33·2	—10·2
ZnJ_2 | CdJ_2	—	23·5	33·2	— 9·7

20) Die Zahlen zeigen, dass die THOMSON'sche Theorie den Thatsachen nicht entspricht[3]). Die Ketten mit den Sulfaten und Acetaten von Zn, Cu und Cd genügen zwar scheinbar der Theorie. Wir wollen für den Augenblick annehmen, dies rühre daher, dass, wie die Theorie es will, die ganze chemische Energie in elektrische übergehe. Combinirt man aber die Acetate und genannten Metalle mit $PbAc_2$ so zeigt die Beobachtung.

	Elektrische Kraft
$ZnAc_2$ | $PbAc_2$	49·1 bis 52
$CdAc_2$ | $PbCc_2$	21·1 bis 22·2
$PbAc_2$ | $CuAc_2$	43·8 bis 46·4

Rechnet man nun hieraus, welche Wärmetönung der Bildung von $PbAc_2$ nach THOMSON's Theorie beizulegen wäre, so ergiebt sich $PbAc_2$ = 145·5 bis 152·8, rund also 150, während direkt beobachtet nur 131·6 ist. Die Bildung von Bleiacetat müsste also eine grössere elektrische Arbeit liefern, als der Wärmetönung äquivalent ist. Und da Pb in zwei der Elemente positiver, im dritten negativer Pol ist, so müsste die Bildung sowohl, wie die Zerlegung des Salzes

[1]) Das Cu übergiesst sich rasch mit Chlorür.

[2]) Cu längere Zeit in der Lösung gestanden.

[3]) Wir verweisen auch auf die Versuche von ALDER WRIGHT, Phil. Mag. (5) 14, pag. 188. 1882. F. STREINTZ, Wien. Ber. 77 (2). 1878.

eine grössere Arbeit liefern resp. konsumiren als der Wärmetönung entspricht. Da sich endlich für die benutzten Ströme, selbst nach 24stündigem Stromschluss keine grössere Polarisation findet als 0·001 Daniell entspricht, so kann man auch diese nicht zur Erklärung heranziehen.

Zu ganz dem gleichen Schluss führen die Combinationen von Cd, Cu, Zn-sulfat mit Ag_2SO_4.

Nimmt man in Consequenz davon an, dass jede Wärmetönung sich nur mit einem Bruchtheil ihres Werthes an der Strombildung betheilige, so dass man also setzt

$$E = x_1 \quad Q_1 - x_2 \quad Q_2,$$

so kann man nun auch die Arbeitsfähigkeit $x_1 Q_1$ eines Processes wenigstens in Grenzen einschliessen, indem man z. B. der Reihe nach $x_2 Q_2 = Q_2$, $\frac{1}{2} Q_2$ und 0 setzt. Dabei wählt man zweckmässigerweise Q_2 klein.

21) Man kann aber für eine Anzahl von Processen auch die Arbeitsfähigkeit direkt bestimmen[1]), nämlich für Ketten, in denen nur ein chemischer Process sich abspielt. Solche sind z. B. Ag|AgJ|J|C, $Pb|PbBr_2|Br|C$ etc. Man erhält solche, wenn man die betreffenden Metalle in Jod oder Brom eintaucht. Die Metalle überziehen sich in längerer oder kürzerer Zeit mit einer Schicht des Haloidsalzes; die Combination strebt einem constanten Werth zu, demselben, welchen man erreicht, wenn man sie direkt mit den chemisch auf anderem Wege gebildeten Haloidsalzen herstellt. Wegen der Vorsichtsmaassregeln, welche dabei zu beachten sind, muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Hat man so die Arbeitsfähigkeiten für einige Processe ermittelt, so giebt die Combination mit wässrigen Elektrolyten (wie in der PINKUS'schen AgCl-Kette oder im LATMER-CLARK-Element) auch die Arbeitsfähigkeit dieser. Wie weit die Uebereinstimmung der so, aus mehreren, oft (bei den schlecht leitenden trockenen Ketten) ziemlich schwierigen Bestimmungen erhaltenen Zahlen geht, zeigt folgendes Beispiel:

$$x_1 \cdot CdBr_2,\ aq - x_2 \cdot Hg_2Br_2 = 70$$
$$x_1 \cdot CdBr_2,\ aq - x_3 \cdot Ag_2Br_2 = 53{\cdot}2$$
$$x_3 \cdot Ag_2Br_2 = 84.$$

Daraus berechnet sich $x_2 \cdot Hg_2Br_2 = 60{\cdot}2$ für die nasse Kette; direkt beobachtet ist für die trockene 58—63. Nach THOMSON's Theorie sollte es = 98[2]) sein.

So ergiebt sich die folgende Tabelle für die Wärmetönungen, Arbeitsfähigkeiten und Nutzeffekte.

	Wärmetönung Q	Arbeitsfähigkeit $x \cdot Q$	Nutzeffekt x
(Zn, Cl_2, aq)	225·6	195	0·86
(Cd, Cl_2, aq)	186·5	159·4	0·83
(Ag_2, Cl_2)	117·5	97	0·83
(Cu, Cl_2, aq)	125·4[3])	99·2	0·79
(Fe, Cl_2, aq)	199·9	150·8	0·75
$\frac{2}{3}$(Au, Cl_3, HCl, aq) . . .	42·4	24	0·57
(Hg_2, Cl_2)	125·2	94	0·75
$\frac{1}{2}$(Pt, Cl_4, HCl, aq) . . .	84·6	41·4	0·49

[1]) BRAUN, WIED. Ann. 17, pag. 593. 1882.

[2]) Mit Zugrundelegung der von NERNST neu bestimmten Wärmetönung (Zeitschr. für physik. Chemie 2, pag. 22. 1888; vergl. daselbst auch J. THOMSON, pag. 22).

[3]) Die Zahl bezieht sich wahrscheinlich auf Kupferchlorür, mit dem sich das Kupfer rasch überzieht.

	Wärme-tönung Q	Arbeitsfähig-keit $x \cdot Q$	Nutzeffekt x
(Zn, Br_2, aq)	181·9 [1]	167	0·92
(Cd, Br_2, aq)	148·8	138	0·91
(Ag_2, Br_2)	90·8	85	0·94
(Pb, Br_2)	128·9	118	0·91
(Cu, Br_2, aq)	81·6	63	0·77
(Hg_2, Br_2)	98·0	63	0·63
(Zn, J_2, aq)	121·1 [2]	118	0·97
(Cd, J_2, aq)	87·9	92·5 bis 95	1·05 bis 1·08
(Ag_2, J_2)	55·2	60	1·09
(Hg_2, J_2)	56·8	48	0·86

22) Wir wollen noch eine Reihe von Combinationen anführen, in welchen die elektromotorischen Kräfte grösser sind, als der Wärmetönung entspricht, d. h. welche unter gleichzeitiger Abkühlung arbeiten. Es sind dies namentlich die Combinationen mit Quecksilberhalogenen (für letztere die Nernst'schen Wärmetönungen zu Grunde gelegt)

	beobachtet	berechnet
$Zn \mid ZnCl_2 \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$	101·0	100·4
$Zn \mid ZnBr_2 \mid Hg_2Br_2 \mid Hg$	104·0	85·3
$Zn \mid ZnJ_2 \mid Hg_2J_2 \mid Hg$	70·0	64·2
$Cd \mid CdCl_2 \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$	65·4	61·3
$Cd \mid CdBr_2 \mid Hg_2Br_2 \mid Hg$	75·0	54·4
$Cd \mid CdJ_2 \mid Hg_2J_2 \mid Hg$	44·5	31·0
$Cu \mid CuBr_2 \mid Hg_2J_2 \mid Hg$	0	—15·0

Von besonderem Interesse ist die letzte Kette; sie liefert keinen Strom und würde sich bei Stromdurchgang doch abkühlen, wenn der Strom von links nach rechts sie durchflösse.

Zum Schluss geben wir eine schematische Uebersicht der Arbeitsfähigkeiten. Aus ihnen berechnet sich sofort durch Subtraction die elektromotorische Kraft einer umkehrbaren Kette. Für die Sulfate, Nitrate und Acetate können nur Grenzwerthe ermittelt werden.

	Cl_2	Br_2	SO_4	N_2O_6	Ac_2	J_2
Zn	195	167	176 bis 127	160 bis 127	wahrscheinlich wie bei den Nitraten	118
Cd	159	138	143 „ 104	}133 „ 100		94
Fe	151	—	}136 „ 95			—
Pb	—	118		119 „ 85		—
Cu	99	63	76 „ 36	74 „ 40		—
Ag_2	97	85	—	—		60
Hg_2	94	63	—	—		48
Pt½	41	—	—	—		—
Au⅔	24	—	—	—		—

23) Kritik der Versuche. 1) Ostwald[3]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass die als Nutzeffekt bezeichneten Brüche für Sulfate, Nitrate und Acetate nicht frei von Willkür sind; man müsste z. B. statt, wie es der Verfasser gethan hat, mit

[1]) Brom flüssig.

[2]) Jod fest.

[3]) Ostwald, Allg. Chemie, II, pag. 519. 1887.

($Cu, O, SO_3\,aq$) zu rechnen die Wärmetönung ($Cu, SO_4\,aq$), welche aber nicht bekannt ist, nehmen, um sie mit den Chloriden in Parallele zu stellen. Dieser Einwand ist berechtigt; frei davon sind aber, wie auch OSTWALD hervorhebt, die direkt ermittelten Arbeitsfähigkeiten.

2) G. WIEDEMANN[1]) hat eine Anzahl weiterer Bedenken erhoben, von denen die beiden wesentlichsten hier besprochen werden sollen. Nämlich

a) In den Zahlen für die Wärmetönungen bei der Bildung von Salzen ist auch die Trennungswärme bei der Zerlegung eines Metallmoleküles in seine Atome enthalten. Es ist nun fraglich, ob diese Trennungsarbeit der Metallatome als elektrisch verwerthbare Arbeit zu rechnen ist oder nicht. Abgesehen davon, dass die ganze Fragestellung durch Hereinziehen solcher, doch recht hypothetischer Vorstellungen zu leicht aus dem Gebiete des Thatsächlichen verschoben wird und auch THOMSON's Theorie davon absah, ist dagegen Folgendes zu erinnern: bei Quecksilber (ich will von den erst neuerdings gewonnenen Thatsachen, welche sich auf die Dampfdichte anderer Metalle, kryoskopisches Verhalten der Amalgame beziehen, ganz absehen) hatte man zur Zeit, als die Versuche angestellt wurden, Grund zu der Annahme, dass es im flüssigen Zustand als einatomig enthalten sei; für seine Haloidsalze sind aber direkte Bestimmungen der Arbeitsfähigkeit ausgeführt und geben eine sehr erhebliche Abweichung von den Verbindungswärmen. — Vor allem hat G. WIEDEMANN übersehen: wollte man in dem angeführten Grunde die Abweichungen suchen, so müssten die Arbeitsfähigkeiten desselben Metalles gegen verschiedene Halogene sich um eine constante Grösse unterscheiden. Dies ist aber nicht der Fall, wie die Zusammenstellung in der folgenden Tabelle (letzte Spalte) zeigt.

	Wärmetönung Q	Arbeitsfähigkeit L	Differenzen $Q-L$		Wärmetönung Q	Arbeitsfähigkeit L	Differenzen $Q-L$
(Hg_2, Cl_2) .	125·2	94 } 31	31·2	(Zn, Cl_2, aq) .	225·6	195 } 28	30·3
(Hg_2, Br_2) .	98	63	25	(Zn, Br_2, aq) .	181·9	167	14·9
(Hg_2, J_2) . .	56·8	48 } 15	8·8	(Zn, J_2, aq) .	121·1	118 } 49	3·1
(Ag_2, Cl_2) .	117·5	97 } 12	20·5	(Cd, Cl_2, aq) .	186 5	159·4 } 21·4	27·1
(Ag_2, Br_2) .	90·8	85	5.8	(Cd, Br_2, aq) .	148·8	138	10·8
(Ag_2, J_2) . .	55·2	60 } 25	− 4·8	(Cd, J_2, aq) .	87·9	94 } 44	− 6·1

Auch die Differenz zwischen den Arbeitsfähigkeiten von den Verbindungen je desselben Metalles mit Chlor, Brom, Jod ist nicht constant. Damit allein schon fällt auch die Möglichkeit weg, die Trennungswärme der Metalloidmoleküle etwa in der gleichen Weise heranziehen zu wollen.

b) Dass die Concentrationsunterschiede und die ihnen entsprechenden Wärmevorgänge, welche nach WIEDEMANN's Ansicht nicht genügend beachtet sind, zur Erklärung nicht ausreichen, geht aus den vielen Beobachtungen mit geänderter Concentration (einige sind auch oben angeführt) hervor. — Secundäre Processe, auf welche WIEDEMANN hinweist, können auch nicht die Ursache sein; um diesem Einwand vorzubeugen, hatte der Verfasser die vielfachen und von vornherein sonst unnöthig erscheinenden Kontrolversuche mit angeführt, wonach demselben Process, mag er in Bildung oder Zersetzung des Salzes bestehen, die gleiche Arbeitsfähigkeit (Beitrag zur elektromotorischen Gesammtkraft) beizulegen ist. Dies widerspricht aber der Natur des sekundären Processes, dieser ist einseitig, kann nicht rückläufig sein; wenn z. B. aus $FeSO_4$, aq sich elektrolytisch Eisen abscheidet, welches das Wasser zersetzen mag und man wollte rechnen mit den

[1]) G. WIEDEMANN, Elektricität, II, pag. 892.

Wärmemengen, wie sie entsprechen 1) dem primären Process (Fe, SO_4 *aq*); 2) etwa dem Vorgang

$$2Fe + 3H_2O = Fe_2O_3 + 3H_2,$$

so kann nicht der gleiche Vorgang eintreten, wenn sich SO_4 an einer Eisenelektrode abscheidet. Dort könnte stattfinden entweder der glatte Process $Fe + SO_4 = FeSO_4$ oder daneben ein Zerfall von SO_4 in $SO_3 + O$. Man muss zu ganz willkürlichen Annahmen seine Zuflucht nehmen und es wird schwer sein, gleichzeitig durch solche mehreren Thatsachen gerecht zu werden; in der That weist z. B. G. WIEDEMANN darauf hin und mit Recht, dass aus den Nitraten sich Nitrite bilden können; aber gerade einige dieser Ketten stimmen ganz oder doch ziemlich befriedigend mit THOMSON's Gesetz; ferner macht er darauf aufmerksam, dass bei Elektrolyse von Kupferacetat sich Kupferoxyd mit ausscheidet; aber gerade die Kette aus Kupferacetat mit Zink- oder Cadmiumacetat geben die aus den Wärmetönungen berechnete Kraft.

3) Eine Schwierigkeit dagegen, welche der Verfasser selber hervorgehoben und welche mit Recht Anstoss errregt hat[1]), besteht in der Thatsache, dass für die Processe (Ag, J) und (Cd, J_2, *aq*) die Arbeitsfähigkeit grösser ist als sich aus der Wärmetönung berechnet. Der Nutzeffekt wäre also grösser als 1, während er der Theorie nach ein echter Bruch sein sollte. Ob in beiden Fällen vielleicht die thermochemischen Daten einer Correctur bedürfen, steht noch dahin. Die Anwendung des HELMHOLTZ'schen Satzes über die thermische Veränderlichkeit würde die einfachste Entscheidung geben. Im Uebrigen zeigen die Nutzeffekte, soweit eine solche Vergleichung zur Zeit möglich ist, für die thermisch leicht dissociirbaren Substanzen (Haloide des Au, Pt und Hg) auch, wie es die Theorie erwarten lässt, besonders kleine Werthe; legt man die vereinfachte Form $1 - t/T$ zu Grunde, so würde z. B. für T folgen bei Hg_2Cl_2 900° C., Hg_2Br_2 511°, Hg_2J_2 1843° C. Die Temperaturen für die Gold- und Platinsalze liegen noch tiefer; doch sind die betreffenden Elemente nicht polarisationsfrei.

24) Thermische Veränderlichkeit und ihre Beziehungen zur Energieumwandlung. Die HELMHOLTZ'sche Relation wurde zuerst von CZAPSKI[2]) auf die Fragen angewendet. Er bestimmte den Temperaturcoëfficienten einer Anzahl von galvanischen Elementen und berechnete daraus die nicht verwandelte Wärme. Er fand qualitativ stets Uebereinstimmung zwischen den nach der HELMHOLTZ'schen Formel berechneten und den aus den Wärmetönungen und des Verfassers Beobachtungen sich ergebenden Zahlen.

Die gleiche Frage, mit ebensolchen Resultaten, hat bald darauf GOCKEL[3]) behandelt. Er bestimmte die thermische Veränderlichkeit der einzelnen Elektroden; z. B. $\underset{T}{Cu|}CuSO_4\underset{t}{|}Cu$, $\underset{T}{Zn|}ZnSO_4\underset{t}{|}Zn$ etc., ferner der anderen im Element vorkommenden Contaktstellen und berechnete daraus die Temperaturcoëfficienten der ganzen Elemente. Für die Beobachtungen hat dies den Vortheil, dass man störende anderweitige Aenderungen bei den Versuchen leichter vermeiden kann; für die Discussion, dass man die Vertheilung der Wärmemengen kennen lernt. — Aehnliche Bestimmungen, mit denen GOCKEL's gut übereinstimmend, lagen schon vor von BOUTY[4]); frühere bereits von BLEEKRODE[5]), LINDIG[6]), FARADAY u. A.

1) Vergl. z. B. DUHEM, Potentiel thermodynamique, Paris 1886, pag. 108.
2) CZAPSKI, WIED. Ann. 21, pag. 209. 1884.
3) GOCKEL, WIED. Ann. 24, pag. 618. 1885.
4) BOUTY, Compt. rend. 90, pag. 97, 917. 1880.
5) BLEEKRODE, POGG. Ann. 138, pag. 571. 1869.
6) LINDIG, POGG. Ann. 123, pag. 1. 1864 (wesentlich nur DANIELL).



Gegen das Verfahren von GOCKEL, aus den Einzelbestimmungen einen Schluss auf die Wärme in den ganzen Combinationen zu ziehen, sind Einwände erhoben worden[1]). Der HELMHOLTZ'sche Satz gelte nur für den Fall, dass die ganze Kette constante Temperatur besitze. Das ist richtig. Aber gegen die Berechnungsweise der thermischen Veränderlichkeit lässt sich dieser Einwand nicht erheben, denn sie folgt unmittelbar aus dem Satze, dass die Potentialdifferenz an den Enden einer Kette gleich der Summe der dazwischen gelegenen Potentialdifferenzen ist. Und nur auf diese Temperaturcoëfficienten kommt es zunächst an.

GOCKEL hat desshalb später[2]), was auch HELMHOLTZ[3]) schon für einen Fall gezeigt hatte, an einer grossen Zahl von Combinationen die Berechtigung seiner Rechnungsweise experimentell nachgewiesen.

26) Wir geben nun eine Reihe von Zahlen. Die Wärmetönungen für Hg sind wieder nach NERNST eingesetzt.

Beobachtungen von CZAPSKI.

	Wärme, die im Element bleibt,	
	aus thermischer Veränderlichkeit	aus Wärmetönung und elektromotorischer Kraft[4])
$ZnCl_2$ (1·247) | AgCl . . .	+ 6·8 Cal./2	+10·68 Cal./2
sehr verdünnt | AgCl . . .	+10·2 „	+18·4 „
$FeCl_2$ | Hg_2Cl_2	+ 9·8 „	+17·8 „
$ZnCl_2$ | Hg_2Cl_2	— 2·0 „	— 0·6 „
$ZnBr_2$ | Hg_2Br_2	—9·4 bis — 15·6[5])	bis —19 „
$CdCl_2$ | Hg_2Cl_2	— 5·4 „	— 4·2 „

Beobachtungen von GOCKEL
(Lösungen ½ Gramm-Aequivalent im Liter; dieselbe Concentration wie bei den Messungen von BRAUN).

	Aenderung der elektromot. Kraft für 1° C. (Volt)	Im Element verbleibende Wärme	
		aus thermischer Veränderlichkeit	aus Wärmetönung und elektromotorisch. Kraft[6])
ZnAc | CuAc	— 0·000025	+ 0·6 Cal./2	+ 3·6 Cal./2
ZnAc | PbAc	— 0·000044	+12·0 „	+19·0 „
ZnAc | CdAc	— 0·000190	+ 5·0 „	0 „
CdAc | PbAc	- 0·000275	+ 7·2 „	+18·7 „
CdAc | CuAc	+ 0·000157	— 4·0 „	+ 3·6 „
PbAc | CnAc	+ 0·000385	—10·3 „	—14·0 „
$ZnSO_4$ | $CuSO_4$	+ 0·000034	— 0·8 „	0 „
ZnJ_2 | CdJ_2	— 0·000090	+ 2·4 „	+ 9·7 „
$ZnBr_2$ | $CdBr_2$	— 0·000028	+ 0·73 „	+10·2 „

[1]) DUHEM, Compt. rend. 104, pag. 1606. 1887. H. JAHN, WIED. Ann. 34, pag. 785. 1888. G. MEYER, WIED. Ann. 33, pag. 265. 1888, führt auch Versuche dagegen an.

[2]) GOCKEL, WIED. Ann. 40, pag. 450. 1890.

[3]) HELMHOLTZ, Sitzungsber. Berl. Acad. pag. 12. 1882.

[4]) Direkte Beobachtungen von CZAPSKI.

[5]) $ZnBr_2$ von verschiedener Concentration.

[6]) Nach BRAUN's Messungen.

	Aenderung der elektromot. Kraft für 1° C. (Volt)	Im Element verbleibende Wärme aus thermischer Veränderlichkeit	aus Wärmetönung und elektromotorisch. Kraft [1])
$ZnCl_2$ | $AgCl$	— 0·000419	+11·3 Cal./2	+12 bis +16
$CdCl_2$ | $AgCl$	— 0·000252	+ 6·88 „	—
$ZnBr_2$ | $AgBr$	— 0·000273	+ 7·28 „	+11·2 Cal./2
$CdBr_2$ | $AgBr$	— 0·000171	+ 4·56 „	+ 3·1 „
ZnJ_2 | AgJ	— 0·000188	+ 5·00 „	+ 7·1 „
$ZnCl_2$ | Hg_2Cl_2	+ 0·000113	— 2·9 „	— 0·6 „
$CdCl_2$ | Hg_2Cl_2	+ 0·000106	— 2·8 „	— 4·1 „
$CdBr_2$ | Hg_2Br_2	+ 0·000141	— 3·76 „	—20·6 „
ZnJ_2 | Hg_2J_2	+ 0·000341	— 8·90 „	— 5·8 „
CdJ_2 | Hg_2J_2	+ 0·000297	— 7·90 „	—13·5 „

27) Eine direkte und sehr sorgfältige Prüfung der HELMHOLTZ'schen Relation hat endlich H. JAHN [2]) vorgenommen. Er bestimmte die thermische Veränderlichkeit von Elementen und dann die im Element bei Stromdurchgang entstandene Wärmemenge mittelst des Eiscalorimeters. So erhielt er die folgenden sehr gut übereinstimmenden Werthe.

	Thermische Veränderlichkeit (Volt)	Sekundäre Wärme gefunden	berechnet
$ZnSO_4 + 100\,aq$ | $CuSO_4 + 100\,aq$	+ 0·000034	— 0·83 Cal./2	— 0·86 Cal./2
$PbAc + 100\,aq$ | $CuAc + aq$ . .	+ 0·000385	—10·9 „	— 9·7 „
$ZnCl_2 + 100\,aq$ | $AgCl$	— 0·000409	+ 9·4 „	+10·3 „
$ZnCl_2 + 50\,aq$ | $AgCl$	— 0·00021	+ 4·4 „	+ 5·3 „
$ZnBr_2 + 25\,aq$ | $AgBr$	— 0·000106	+ 2·3 „	+ 2·7 „
$Pb(NO_3)_2\,aq$ | $AgNO_3\,aq$ . . .	— 0·000632	+15·9 „	+15·8 „
$Cu(NO_3)_2\,aq$ | $AgNO_3\,aq$ . . .	— 0·000708	+18·9 „	+18·9 „

28) Mit der Untersuchung der Wärmewirkungen, welche an einer einzigen Elektrode auftreten, haben sich BOUTY, EDLUND, H. JAHN und kürzlich GILL bebeschäftigt.

Wir geben zunächst Zahlen für die thermoelektrische Kraft (1° C. Temperaturdifferenz).

Beobachtungen von BOUTY [3]).

Pt | $PtCl_4$ . . .	+ 0·000375 [4])	Daniell
Cu | $CuSO_4$ . .	0·000688	„
Cu | $CuAc$ . . .	0·000704	„
Zn amalg. { $ZnCl_2$ (σ=1·05 bis 1·5)	0·000677	„
Zn amalg. { $ZnSO_4$ . .	0·000696	„
Zn amalg. { $ZnAc_2$ . . .	0·000756	„
Cd { $CdCl_2$ . .	0·000615	„
Cd { $CdSO_4$ . .	0·000598	„
Cd { $Cd(NO_3)_2$.	0·000634	„
Hg | $HgNO_3$ [5]) .	0·000140	„
Au | $AuCl_4H$ . .	0·000024	„
Fe { $FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4$	— 0·000024	Dan
Fe { $FeSO_4$	0·000000	„
Fe { $FeCl_2$	+ 0·000077	„
Fe { $FeAc$	+ 0·000087	„
Ag | $AgNO_3$	— 0·000165	„
Fe [6]) { $FeCl_3$	— 0·00170	„
Fe [6]) { NO_3	— 0·00169	„
Fe [6]) { SO_4	— 0·00149	„
Fe [6]) { Alaun	— 0·00134	„
Ni { $NiCl_2$	— 0·00208	„
Ni { $Ni(NO_3)_2$ . . .	— 0·00234	„
Ni { Ni_2SO_4	— 0·00200	„

[1]) Nach BRAUN's Messungen. — [2]) H. JAHN, WIED. Ann. 28, pag. 21, 491. 1886; vergl. auch eine indirektere Prüfung von FR. STREINTZ, WIED. Ann. 38, pag. 514. 1889. — [3]) BOUTY Compt. rend. 90, pag. 917. 1880. Die Beobachtungen an polarisirbaren Elektroden lassen wir bei Seite. — [4]) + heisst, das warme Metall ist positiver Pol. — [5]) Oxydulsalz. — [6]) Salze des Oxydes.

Beobachtungen von GOCKEL.
(Die Concentrationen wie früher angegeben.)

	Thermoelektrische Kraft [Mikrovolt / ° C.]	Berechneter PELTIER-Effekt
Cu | $CuSO_4$	+ 754	—
Zn | $ZnSO_4$	+ 760	—
Cu | CuAc	+ 660	—
Pb | PbAc	+ 176	—
Zn | ZnAc	698	—
Cd | CdAc	508	—
Zn | $ZnCl_2$	562	—14·99 Cal./2
Cd | $CdCl_2$	562	—14·99 „
Zn | $ZnBr_2$	675	—17·72 „
Cd | $CdBr_2$	632	—16·86 „
Zn | ZnJ_2	602	—16·05 „
Cd | CdJ_2	594	—15·85 „
Ag | (AgCl, $ZnCl_2$)[1]	143	— 3·88 „
Ag | (AgCl, $CdCl_2$)	310	— 8·46 „
Ag | (AgBr, $ZnBr_2$)	327	— 8·07 „
Ag | (AgBr, $CdBr_2$)	461	—12·30 „
Ag | (AgJ, ZnJ_2)	414	—11·05 „
Hg | (Hg_2Cl_2, $ZnCl_2$)	680	—17·81 „
Hg | (Hg_2Cl_2, $CdCl_2$)	678	—19·80 „
Hg | Hg_2Br_2, $ZnBr_2$)	650	—16·90 „
Hg | (Hg_2Br_2, $CdBr_2$)	815	—22·24 „
Hg | (Hg_2J_2, ZnJ_2)	948	—25·26 „
Hg | (Hg_2J_2, CdJ_2)	891	—23·76 „

Zum Vergleich seien dieselben auch für den Contakt einiger der Lösungen unter einander, desgleichen für einige Metalle angeführt.

	Thermoelektrische Kraft [Mikrovolt / ° C.]	
$CuSO_4$ | $ZnSO_4$	+ 40	+ 41 WILD
CuAc | ZnAc	8	
ZnAc | CdAc	0	
CuAc | CdAc	0	
PbAc | ZnAc	73	
PbAc | CdAc	54	
PbAc | CuAc	133	
$ZnCl_2$ | $CdCl_2$	9	
$ZnBr_2$ | $CdBr_2$	15	
ZnJ_2 | CdJ_2	82	
Cu | Zn	+ 0·27	
Cu | Cd	0·18	0·20 BECQUEREL
Cu | Pb	2·5	2·0 „

29) Die Versuche der verschiedenen Beobachter, die PELTIER'sche Wärme an der Grenzfläche von Metall und Elektrolyt zu messen, haben zu keinem übereinstimmenden Resultat geführt. BOUTY[2]) fand zwar eine sehr gute Ueberein-

[1]) Das Metall mit dem depolarisirenden Stoff überschichtet, dieser gut mit Flüssigkeit durchtränkt.
[2]) BOUTY, Compt. rend. 90, pag. 987. 1880 (vergl. auch 89, pag. 146. 1879).

stimmung zwischen Theorie und Beobachtung (für $ZnSO_4$ und $CuSO_4$), doch ist seine Methode, namentlich wegen der nothwendig eintretenden Strömungen, durchaus nicht einwandsfrei. JAHN[1]) fand mit dem Eiscalorimeter ganz andere Werthe, theilweise sogar Abweichungen im Vorzeichen; nämlich

	beobachtet	berechnet
$Cu \mid CuSO_4$	— 2·8 Cal./2	—18·8 Cal./2
$Zn \mid ZnSO_4$	— 4·28	—19·1
$Cd \mid CdSO_4$	+ 8·5	—16·4
$Ag \mid AgNO_3$	+1·5	+ 4·5

Auch der Referent hat in vielen nicht publicirten Messungen trotz mannigfach geänderter Versuchsbedingungen keine Uebereinstimmung der Beobachtungen mit der Theorie (es waren $Cu \mid CuSO_4$; $Zn \mid ZnSO_4$; $Cd \mid CdJ_2$) finden können; nur das Vorzeichen fand sich im richtigen Sinn, die absoluten Werthe aber fast durchgängig grösser als die Theorie verlangt, obschon alle Fehler nach der entgegengesetzten Seite gehen mussten. Vielleicht ist ihm gestattet, als die, wie er jetzt glaubt, zweckmässigste Methode den folgenden Vorschlag zu machen: Man trenne zwei Kammern, welche die Elektroden mit ihren Lösungen enthalten, durch eine mit der gleichen Lösung hergestellte verticale Gelatineschicht. Die Concentration in ihr lässt sich so wählen, dass sie gleichen specifischen Widerstand wie die Flüssigkeit hat. Dann fällt die in ihr entwickelte JOULE'sche Wärme fast vollständig aus den Beobachtungen heraus, während die Gelatineschicht doch die Ausgleichung der zu messenden Wärmemengen genügend hindert. Als Elektroden wird man wohl nur flüssige Amalgame gebrauchen können; auch Ausschluss gelösten Sauerstoffs wird nothwendig sein (Verdrängen mit einem indifferenten Gase).

Qualitativ ergaben die Messungen verschiedener Experimentatoren meist Uebereinstimmung. So fand EDLUND[2]) an der Anode (d. h. bei Bildung des Salzes) Erwärmung für $Cu \mid CuSO_4$ und $Cu \mid CuAc$; $Cd \mid CdAc$; $Pb \mid PbAc$; $Zn \mid ZnSO_4$; dagegen eine Abkühlung für $Ag \mid Ag_2SO_4$; $Ag \mid AgNO_3$; $Ag \mid AgAc$. — GILL[3]) beobachtete mit bolometerartiger Einrichtung qualitativ das Gleiche für die Combinationen $Zn \mid ZnSO_4$; $Cd \mid CdSO_4$; $Cu \mid CuSO_4$; $Ag \mid AgNO_3$. Wegen seiner Messungen an polarisirbaren Elektroden, sowie sonstiger Einzelheiten vergl. die Abhandlung.

Das übereinstimmend beobachtete, mit der Formel für die PELTIER-Wirkung in Einklang stehende Verhalten der genannten Silbersalze ist auffallend.

30) Fasst man die Resultate aller dieser Untersuchungen zusammen, so hat man es offenbar mit den folgenden Vorgängen zu thun: In der Kette (desgleichen in einem Voltameter) spielt sich bei Stromdurchgang ein gewisser chemischer Process ab; ob der Strom selber durch diesen chemischen Process entstanden ist oder nicht, macht natürlich keinen Unterschied; der Process ist einfach an den Durchgang der Elektricität gebunden. Träte der Process als chemischer auf, so würde eine gewisse Wärmemenge Q entstehen. Würde dagegen seine Energie vollständig in elektrische umgesetzt, so entstände am Orte des Processes gar keine Wärme, sondern lediglich JOULE'sche Wärme in den Leitungen nach Maassgabe der Widerstände. In Wirklichkeit bleibt noch eine Wärmemenge q am Orte des Processes (nicht verwandelte); diese verhält sich der Erscheinungsform nach wie PELTIER'sche, nur mit dem Unterschiede, dass letztere in einem

[1]) JAHN, WIED. Ann. 34, pag. 769. 1888.

[2]) EDLUND, WIED. Ann. 19, pag. 287. 1883.

[3]) GILL, WIED. Ann. 40, pag. 115. 1890.



geschlossenen Kreise metallischer Leiter der gleichen Temperatur in Summa $= 0$, diese dagegen von Null im Allgemeinen verschieden ist. Dies sind diejenigen Processe, welche immer ganz streng mit einander verknüpft sind. — Daneben (gleichzeitig oder bald darauf) spielen sich noch weitere, rein sekundäre Vorgänge ab, welche je nach den äusseren Bedingungen variiren können, auch wenn an Q und q sich nichts ändert. Solche sekundäre Processe (FAVRE's metaelektrolytische) können z. B. langsame Oxydation der abgeschiedenen Metalle auf Kosten des Sauerstoffs der Luft, des Wassers, der gleichzeitig abgeschiedenen Gase etc. sein. Die Wärme, welche sie liefern, entspricht einer Energieänderung des Systems, welche bisweilen durch chemische Analyse ermittelt werden kann, manchmal aber überhaupt sehr schwer wird controlirt werden können (wenn es z. B. Uebergang des Metalles in eine andere Modification wäre).

Um dies nochmals analytisch zu formuliren, so gehe ein Strom I durch eine Combination, etwa ein Voltameter; auf den Elektroden 1 und 2 seien die Potentiale resp. V_1 und V_2; in unmittelbarer Nähe derselben in der Flüssigkeit seien sie resp. $\overline{V}_1$ und $\overline{V}_2$, so dass also dort die Potentialsprünge A und B vorausgesetzt werden, nämlich

$$A = V_1 - \overline{V}_1; \quad B = \overline{V}_2 - V_2.$$

Wir setzen $\pm p$ (etwa Polarisation)

$$p = A + B.$$

(P. 98.)

Dann ist

$$V_1 - V_2 = p + (\overline{V}_1 - \overline{V}_2) = p + Ir,$$

wenn r den Widerstand der Flüssigkeit bedeutet.

Die elektrische Arbeit auf der betrachteten Strecke für den Durchgang von I ist

$$I(V_1 - V_2) = pI + I^2 r.$$

$I^2 r$ erscheint erfahrungsmässig als JOULE'sche Wärme; von pI ist *a priori* ganz unbestimmt, ob es als elektrische Arbeit (FAVRE's übertragbare Energie), oder als lokale Wärme oder getheilt in beiderlei Formen erscheint. Dies hängt von den Bedingungen ab. —

Sei z. B. eine Kette von der elektromotorischen Kraft E und dem Widerstand R ohne dazwischen geschalteten Widerstand mit der Combination verbunden, so ist

$$(E \pm p) = I(R + r);$$

d. h.

$$(E \pm p) I = I^2(R + r).$$

Die ganze Wärme, welche thatsächlich im Stromkreis beobachtet wird, sei Q.

a) Ist $Q = (E \pm p) I$ (ganze Wärme = elektrische Arbeit), so ist es auch $= I^2(R + r)$, d. h. Ip erscheint nicht als Wärme; wir finden in Summa nur JOULE'sche Wärme. Dies schliesst aber nicht aus, dass nicht noch an einzelnen Stellen Wärmemengen $\pm q_1$ auftreten, wenn nur $\sum q_1 = 0$ ist (z. B. PELTIER'sche Wärme oder wenn zwei widerstandslose unter positiver oder negativer Wärmeconsumtion arbeitende Elemente gegen einander in den Stromkreis geschaltet sind).

b) Es kann aber auch — im allgemeinsten Falle —

$$Q = (E \pm p) I + CI + \sum \Lambda + \Sigma q_1$$

sein; dann hätten wir

1) $(E \pm p) I =$ JOULE'sche Wärme.

2) Eine mit I proportionale — reversibele — Wärme.

3) Eine lokale Wärme $\sum \Lambda$, welche mit I in funktioneller Abhängigkeit stehen kann, aber nicht nothwendig zu stehen braucht (z. B. eine mit der Stromdichte wachsende Umwandlungswärme eines gasförmigen Produktes).

4) Die Σq_1, welche für sich verschwinden mag.

Das Princip der Erhaltung der Energie verlangt weiter nichts, als dass

$$Q + \Sigma U = 0$$

ist, wenn ΣU die Aenderung der gesammten inneren Energie bedeutet.

31) Wir kehren nun nochmals zu einigen FAVRE'schen Versuchen zurück, zu Wärmewirkungen in einzelnen Elementen. Durch einen eingeschalteten Rheostaten soll erreicht sein, dass die JOULE'sche Wärme im Element zu vernachlässigen ist. Er beobachtete z. B.[1])

		Calorimeter zeigt an
Grove + Smee + Rheostat im Calorimeter	(1)	72214
Grove allein . . . . . . „ „	(2)	2867
Grove + Rheostat . . . „ „	(3)	52714
Uebertragbare Wärme des Grove	= (3) — (2) =	49847

Der Smee wird hinzugenommen, um in ihm die gebildete Quantität Wasserstoff zu messen; die Zahl (3) wurde aus (1) durch Subtraction von 19500 erhalten; 19500 ist die Wärme, welche der Smee mit Rheostat zusammen im Calorimeter liefern würde (nach früheren Bestimmungen vergl. No. 11).

Dieser Grove entwickelte also bei Stromdurchgang noch Wärme; er war mit rauchender Salpetersäure gefüllt. — Enthält er verdünntere Salpetersäure, so kühlt er sich durch den Strom ab, wie FAVRE[2]) früher gefunden hatte. Er erhielt dort[3]) z. B.

	Uebertragbare Wärme	Wärme im Element
Daniell	24000	+ 1067
Grove mit NHO_3	46448	— 4957
„ „ Wasserstoffsuperoxyd und Salzsäure .	20804	+ 44701
Smee	15000	+ 4500

Wegen der Einzelheiten (es ist oft schwer zu ersehen, ob FAVRE sich auf thermochemische Daten stützt oder ob auf elektrothermische Messungen, auch scheinen an einzelnen Stellen Druck- oder Rechenfehler untergelaufen zu sein) müssen wir auf das Original verweisen. —

Genauere Messungen hat später (1880) J. THOMSEN[3]) gemacht; er findet beim Daniell vollkommene Umwandlung der chemischen in elektrische Energie (NB. immer nur die Gleichheit der Summe gemeint); nämlich die Summe der Wärmetönungen 50130, während calorimetrisch aus der Stromwärme folgt 50292. Indem er die elektromotorische Kraft anderer Ketten mit dem Daniell vergleicht, findet er Werthe, aus denen er eine so gut wie vollkommene Umwandlung folgerte; nämlich

	Chemische Energie		Elektromot. Kraft
	absolute	relative	
$Zn \mid H_2SO_4 + 100aq \mid CuSO_4$ conc. $\mid Cu$	50130 Cal.	1	1
„ „ $\mid CdSO_4$ conc. $\mid Cd$	16590 „	0·33	0·33
$Zn \mid HCl \mid AgCl \mid Ag$	54080 „	1·08	1·065
$Zn \mid H_2SO_4 + 100aq \mid HNO_3 \mid C$	96080 „	1·92	1·86
„ „ $\mid HNO_3 + 7aq \mid C$	82810 „	1·65	1·69
$Cu \mid H_2SO_4 + 100aq \mid CrO_3, SO_3 aq \mid C$	99790 „	1·99	1·85
„ „ $\mid HNO_3 \mid C$	45950 „	0·92	0·88
„ „ $\mid HNO_3 + 7aq \mid C$	32680 „	0·65	0·73
$Fe \mid FeCl_2 aq \mid FeCl_3 aq \mid C$	44430 „	0·89	0·90

1) Compt. rend. 73, pag. 890.

2) FAVRE, Compt. rend. 69, pag. 34.

3) J. THOMSEN, WIED. Ann. 11, pag. 246. 1880.

32) Elektrolyse. FAVRE berechnete aus den Wärmetönungen, dass eine Lösung von K_2SO_4, um in ihre Ionen zu zerfallen, 104000 cal. gebrauchen sollte; sie könnte daher mit 5 Smee-Elementen (= 5 × 15000 cal.) nicht zerlegt werden, er fand aber, dass ihre Zersetzung thatsächlich eine wesentlich kleinere Wärme als die berechnete dem Stromkreise entzog. Die entzogene Wärme stieg aber erheblich, als er die Kathode durch Quecksilber bildete, so dass das betreffende Amalgam entstehen konnte. So findet er für die Zersetzung je äquivalenter Mengen

Wärme, welche dem Stromkreis entzogen wird, wenn die Kathode ist

Verdünnte Lösung von	Platin [1])	Quecksilber [2])	Verdünnte Lösung von	Platin [1])	Quecksilber [2])
KHO	50990	76206	H_2SO_4	48474	—
NaHO	50880	77586	Na_2SO_4	—	92883
$(NH_4)_2O$	51300	94000	K_2SO_4	—	90160
Ba_2O	50400	—	$(NH_4)_2SO_4$ . . .	—	88940
Sr_2O	49470	—			

Er zieht[3]), geleitet durch diese Beobachtungen, einen sehr bemerkenswerthen Schluss. Er sagt: wenn die Elektrolyse schwer sei (z. B. Essigsäure) und die elektromotorische Kraft der Säule schwach, so scheine es, als ob diejenigen Reactionen, welche der eigentlichen Elektrolyse folgen und daher für gewöhnlich nicht übertragbare Wärme liefern, sich mit denjenigen zu mischen suchen, welche die Energie der Säule vergrössern (z. B. Verbrennung von Wasserstoff durch den Sauerstoff der Elektrolyte, Oxydation anderer Körper, vielleicht Zersetzung der in Freiheit gesetzten Radikale, wenn diese das Wasser nicht zersetzen können und von selber zerfallen, wie das Radikal der Oxalsäure).

Vermehrt man die Energie der Säule, so wird ihre Energie weniger und weniger unterstützt, selbst von denjenigen Reactionen, welche sonst am leichtesten sich mit den eigentlich elektrolytischen Reactionen vermischen (z. B. Reaction der Metalle auf das Wasser); z. B.

	Zahl der Smee-Elemente	Wärme, der Säule entlehnt, für 1 Aeq. des Körpers	Wärme, welche im Calorimeter bleibt
Essigsäure	10	116960	—
„	9	113229	—
„	8	106333	—
„	8	102816	61618
„	5	62932	38315
Zinkacetat	10	89225	—
„	8	84232	—
„	6	66198	—
„	5	62572	21405
Oxalsäure	5	38635	31471

Wenn die Versuche vielleicht auch nicht einwandfrei sind (der Widerstand des Voltameters ist wohl unterschätzt) und der Satz, selbst wenn er thatsächlich gälte, doch noch selber der Erläuterung bedarf, so scheint er doch sehr beachtenswerth. Wenigstens findet der Referent, dass eine grosse Zahl anderweitiger Thatsachen vorliegen, welche gleichfalls nur durch eine derartige Annahme zu

[1]) Compt. rend. 73, pag. 767.
[2]) Compt. rend. 73, pag. 1036.
[3]) Compt. rend. 73, pag. 1085.

erklären sind, wie er auch wiederholt auf eine wesentlich auf das Gleiche hinauslaufende hingewiesen hat, ohne von dem Ausspruch FAVRE's, den er erst jetzt kennen lernte, zu wissen. Es scheint, wir müssen, um der thatsächlichen Continuität der Stromleitung auch durch polarisirbare Leiter zu genügen, noch Uebergangsformen zwischen rein chemischen und physikalisch-chemischen Processen als in der Natur vorhanden zugestehen und mehr darauf achten, diese zu finden, als auf dem seitherigen Standpunkt zu bleiben, wo man sucht diejenigen Vorgänge zu eliminiren, welche uns jetzt fremdartig erscheinen und auf welche doch die Natur unzweifelhaft hinweist HELMHOLTZ hat zwar erfolgreiche und weitgehende Schritte bereits gethan, indem er für die Polarisation der verdünnten Schwefelsäure die mechanische Arbeit, welche durch die Lösung der Gase gewonnen wird, als eine derartige Unterstützungsarbeit hinzufügte[1]). Dieser Schritt scheint aber nicht immer möglich (z. B. bei Elektrolyse geschmolzener Salze, wo man noch präciser dieselben Schwierigkeiten bietenden Erscheinungen beobachtet oder bei festen Elektrolyten). Nach der Ueberzeugung des Referenten liegen dabei intermediäre Processe vor, wie der Chemiker auch zugeben wird, dass die meisten der gewöhnlich angenommenen selbst sogen. glatten Umsetzungen doch nur Schemen sind, welche die Natur in dieser Einfachheit nicht befolgt.

33) Einfluss des Amalgamirens auf die elektromotorische Kraft. REGNAULD hat die daraus entstehende Aenderung mit dem Sinne der bei Amalgambildung auftretenden Wärmetönung in Beziehung gebracht[2]). Entwickelt sich beim letzteren Vorgang Wärme, so wird es mit reinem Metall zusammengestellt, positiver Pol der Kette; z. B.

	Bei Amalgambildung wird	Strom $\longrightarrow$
Thalliumamalgam	Wärme entwickelt	$Tl \mid TlSO_4 \mid Tl + Hg$,
Cadmiumamalgam	„ „	$Cd \mid CdSO_4 \mid Cd + Hg$,
Zinkamalgam	„ „	$Zn + Hg \mid ZnSO_4 \mid Zn$.

Mit Gallium, welches leicht im überschmolzenen Zustand bleibt, zeigte er[3]), dass bei constanter Temperatur der Strom geht

$$\longrightarrow$$

Gallium überschmolzen | Galliumsulfatlösung | Gallium fest.

RAOULT[4]) findet im Gegensatz dazu nur eine sehr geringfügige (25 mal kleiner, als der latenten Schmelzwärme entspricht) und nicht beim Erstarren plötzlich eintretende Aenderung der elektromotorischen Kraft (beobachtet an Bi, Pb und Sn).

ROBB[5]) fand, dass reines (galvanisch niedergeschlagenes Zink) sich in säurefreiem Zinksulfat von dem unreinen, aber amalgamirten Metall elektromotorisch nicht unterscheidet.

LINDECK[6]) glaubt nach seinen Versuchen, dass bei Vermeidung aller sekundären Einflüsse ein Metall durch Amalgamiren entweder gar nicht oder nach der negativen Seite der galvanischen Spannungsreihe für die betreffende Flüssigkeit sie ändert. Silberamalgam verhält sich wie Quecksilber. — Wie sich die elektromotorische Kraft mit wachsendem Gehalt des Amalgams an Metall ändert, mag eine Reihe zeigen.

---

1) HELMHOLTZ, Berl. Acad. Ber. 373. 1883; WIED. Ann. 34, pag. 737. 1888.

2) REGNAULD, Compt. rend. 52. 1861.

3) J. REGNAULD, Compt. rend. 86, pag. 1457. 1878.

4) RAOULT, Compt. rend. 68, pag. 643. 1869.

5) ROBB, WIED. Ann. 20, pag. 798. 1883.

6) LINDECK, WIED. Ann. 35, pag. 311. 1888 (vergl. daselbst auch weitere Literatur).

Zinkamalgame.

Procent-Gehalt	Elektromot. Kraft	Procent-Gehalt	Elektromot. Kraft
1·860	0·003 Volt	0·0010	0·11 Volt
0·467	0·020 „	0·00038	0·13 „
0·064	0·046 „	0·00027	0·14 „
0·028	0·056 „	0·00020	0·15 „
0·0014	0·096 „	0·00015	0·16 „

F. Braun.

Elektrolyse.

A. Allgemeine Resultate.

1) Historisches. Nomenklatur.

Im Jahre 1800 beobachteten Nicholson und Carlisle[1]), dass, wenn ein Tropfen Wasser in den Kreis eines elektrischen Stromes eingeschaltet wurde, eine Zersetzung des Wassers stattfinde, dass nämlich an dem einen der beiden Drähte, welche in das Wasser eintauchen, Sauerstoft, an dem andern Wasserstoff gasförmig auftreten. Dieser Versuch wurde dann vielfach wiederholt und abgeändert und es zeigte sich als allgemeine Thatsache, dass stets, wenn ein elektrischer Strom durch einen chemisch zusammengesetzten, leitenden Körper hindurchgesendet wird, eine Zersetzung dieses Körpers insofern eintritt, als an der Eintritts- und Austrittsstelle des Stromes die Bestandtheile des Körpers entweder frei auftreten oder in sofortige chemische Umsetzung mit den vorhandenen Stoffen eintreten, dass dagegen im Innern der zusammengesetzten Substanz scheinbar keine Zersetzung stattfindet.

Man nennt nach dem Vorgang von Faraday[2]) den Process der Zersetzung zusammengesetzter Körper durch den elektrischen Strom Elektrolyse, die zusammengesetzten Körper selbst, welche durch den Strom zersetzt werden oder zersetzt werden können, Elektrolyte. Die Leitung des Stromes in Elektrolyten nennt man elektrolytische Leitung, im Gegensatz zu der metallischen Leitung. Man bezeichnet ferner die Drähte oder Platten, durch welche der Strom in die Elektrolyten hinein- oder aus ihm herausgeleitet wird, als Elektroden und unterscheidet sie als Anode und Kathode. Anode ist diejenige Elektrode, welche mit dem positiven Pol der galvanischen Batterie verbunden ist (z. B. dem Kupfer im Daniell'schen Element), Kathode diejenige, welche mit dem negativen Pol der Batterie verbunden ist (dem Zink in dem meisten galvanischen Kombinationen). Die Bestandtheile eines Elektrolyten, welche durch den Strom frei werden, bezeichnet man als Ionen, und unterscheidet das Anion an der positiven, das Kation an der negativen Elektrode.

Die Ionen eines Elektrolyten treten nur in wenigen Fällen selbst an den Elektroden frei auf. Vielmehr üben sie, da sie im *status nascendi* sind, energische chemische Wirkungen auf die vorhandenen Substanzen (auf das Metall der Elektroden, auf das Wasser der Lösungen, auf die noch unzersetzte Substanz, auf den Sauerstoff der Luft) aus, sie gehen, wie man sagt, sekundäre Processe rein chemischer Art ein und die Endprodukte der Elektrolyse sind daher häufig

[1]) Nicholson und Carlisle, Gilb. Ann. 6, pag. 340. 1800.

[2]) Faraday, Exp. Res. Ser. 7, pag. 661 ff. 1834. Deutsche Ausg. von Kalischer I, pag. 177 ff.

nicht die reinen elektrolytischen, sondern die durch sekundäre Processe erzeugten. So sind es gerade in dem von NICHOLSON und CARLISLE beobachteten Fall der scheinbaren Wasserzersetzung die sekundären Processe, welche das Auftreten von Wasserstoff und Sauerstoff bewirken. Reines Wasser nämlich leitet den elektrischen Strom nicht, oder wenigstens vermuthlich nicht, und kann daher auch nicht elektrolysirt werden. Seine Leitungsfähigkeit verdankt es den Spuren aufgelöster Alkalisalze und Säuren und diese sind es auch, welche durch den Strom zersetzt werden. Wenn z. B. salpetersaures Kali, KNO_3, durch den Strom in die Ionen K und NO_3 zerlegt wird, so verbindet sich das K durch rein chemische Processe sofort mit dem OH des Wassers zu KOH, und es tritt an Stelle von K der restirende Wasserstoff H des Wassers auf. Ebenso verbindet sich das entstehende Salpetersäureanhydrid, NO_3, sofort mit dem Wasserstoff eines halben Wassermoleküls zu (NO_3H) und es tritt der restirende Sauerstoff $\frac{O}{2}$ frei auf. Die thatsächlich erscheinenden Produkte der Elektrolyse sind daher H und $\frac{O}{2}$, dieselben, wie sie durch direkte Zersetzung des Wassers entstehen würden, die aber nur durch sekundäre Processe aus den direkten Ionen K und NO_3 hervorgebracht werden. Ebenso wird bei Wasser, das etwas durch Schwefelsäure angesäuert ist, primär nur SO_4H_2 in SO_4 und H_2 zerlegt. SO_4 aber verbindet sich sofort mit dem H_2 eines Wassermoleküls und lässt dessen O frei auftreten.

In Bezug auf die Elektrolyse verhalten sich alle zusammengesetzten Verbindungen als binäre Verbindungen, d. h. sie zerfallen ohne Ausnahme in zwei bestimmte Ionen. Von diesen ist das eine fast stets ein Metall, wenn man den Wasserstoff auch zu den Metallen rechnet, also ein einfacher Körper (Ausnahmen s. unten bei Uran und Vanadium). Das zweite Ion ist der ganze Rest der Verbindung. Bei einfachen Elektrolyten ist dieses binäre Verhalten ohne weiteres ersichtlich. So ist in Chlorkalium, KCl, das Metall K und der Rest Chlor, die Ionen sind also K und Cl; in NO_3H ist H das Metall, und NO_3 der Rest, in SO_4Cu ist Cu das Metall und SO_4 der Rest. In vielen Fällen aber, namentlich bei Doppelsalzen, ist es von vorn herein nicht leicht anzugeben, welcher Bestandtheil der Verbindung als Metall, welcher als der Rest in diesem Sinne anzusehen ist. So ist es bei dem Ferrocyankalium, $Fe(CN)_6K_4$, zunächst zweifelhaft, ob dessen elektrolytische Bestandtheile K_4 und $Fe(CN)_6$ sind, oder andere oder ob bei dem Doppelsalz J_2CdJK Cadmium oder Kalium oder beide das Kation bilden u. s. w. Die vollständige Entscheidung für alle diese Fälle ist von HITTORF gegeben worden, wie unten gezeigt werden wird. Es sei hier schon angeführt, dass nach HITTORF bei jeder Verbindung, wie complicirt sie auch sein mag, die Ionen diejenigen sind, welche, bei rein chemischem Umsatz mit einem bekannten einfachen Elektrolyten, z. B. NaCl, sich mit dessen Ionen austauschen.

Bei allen Elektrolyten nun tritt die elektrische Zerlegung derart auf, dass der metallische Bestandtheil des Elektrolyts an der Kathode, der Rest an der Anode erscheint, wobei aber beide eine grosse Reihe von sekundären Processen eingehen können, durch die die eigentliche Zerlegung ganz verdeckt werden kann.

2) Grundgesetze der Elektrolyse.

Die Grundgesetze der Elektrolyse wurden von FARADAY in der fünften und siebenten Reihe seiner Experimentaluntersuchungen festgestellt, nachdem schon vorher eine ganze Anzahl von Theorieen zur Erklärung der Elektrolyse gebildet waren.

Diese Grundgesetze sind folgende:

1) Bei jeder elektrolytischen Zersetzung ist die Menge der zersetzten Substanz proportional der Grösse der durch den Elektrolyten hindurchgegangenen Elektricitätsmenge. Bei einem constanten Strom ist sie also dem Produkt aus der Stromstärke und der Zeit proportional.

2) Bei verschiedenen Elektrolyten ist die Menge der abgeschiedenen Ionen — dieselbe durchgehende Elektricitätsmenge vorausgesetzt — den chemischen Aequivalentgewichten proportional.

Diese Gesetze wurden von Faraday zunächst an Wasser (angesäuertem Wasser) geprüft und gaben ihm Veranlassung zur Construction von Wasservoltametern[1]) (s. u.). Aus angesäuertem Wasser (oder auch gewöhnlichem Brunnenwasser) wird durch Elektrolyse an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff entwickelt. Faraday betrachtete zwar diese Produkte als direkt aus der Elektrolyse des Wassers entstehend, während wir jetzt wissen, dass sie nur durch sekundäre Processe entstanden sind. Da aber die direkten Ionen nach ihren chemischen Aequivalentgewichten rein chemisch wirken, so lassen sich die Gesetze der Elektrolyse ebensowohl an den primären wie an den sekundären Produkten beweisen. Die Produkte Wasserstoff und Sauerstoff wurden einzeln gasförmig gesammelt und es zeigte sich zunächst, dass die Grösse der Elektroden keinen Einfluss auf die Menge der abgeschiedenen Ionen hat, wenn die hindurchgegangene Elektricitätsmenge dieselbe war[2]), dass ferner die Menge der abgeschiedenen Ionen direkt proportional ist der hindurchgegangenen Elektricitätsmenge. Dieser letztere Satz liess sich am einfachsten dadurch beweisen, dass drei gleiche Wasserzersetzungsapparate so geschaltet wurden, dass sich der Strom nach dem Durchgang durch den einen der Apparate verzweigt und durch die beiden andern Apparate parallel hindurchging. Die Stromstärke war in jedem der beiden letzteren Zweige nur die Hälfte von der im Hauptstrom und ebenso auch die Menge der abgeschiedenen Produkte. In beiden zusammen wird ebenso viel abgeschieden, wie im Hauptstrom, da die Menge der durchgegangenen Elektricität dieselbe war.

Dasselbe Gesetz prüfte Faraday an Chlorwasserstoffsäure[3]), Jodwasserstoffsäure[4]), Fluorwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure, Ferrocyanwasserstoffsäure, Sulfocyanwasserstoffsäure[5]). Da diese Stoffe nur in Lösung verwendet werden konnten, suchte Faraday das Gesetz auch an geschmolzenen Elektrolyten zu beweisen. Zunächst an Zinnchlorür[6]). In ein Probirglas wurde ein Platindraht eingeschmolzen, dessen Ende zu einem Knopf zusammengedreht war. Ueber diesen wurde Zinnchlorür gebracht und der Platindraht mit der einen Elektrode eines Wasservoltameters, ein anderer Draht mit dem positiven Pol einer Batterie verbunden. Durch die Elektrolyse bildete sich am positiven Pol Zinnchlorid, welches dampfförmig entwich, an der negativen Elektrode Zinn, welches sich mit dem Platin des Knopfes legirte. Die Gewichtszunahme des Platins gab das gebildete Zinn. So wurde gefunden

Volumen des Knallgases	Gewicht des Zinnes
3·85 Kubikzoll	3·2 *gr*,

1) Faraday, Exp. Res. No. 704 ff., 732 ff.
2) Ibid. No. 713—722.
3) Ibid. No. 758.
4) Ibid. No. 767.
5) Ibid. No. 770 ff.
6) Ibid. No. 789 ff.

woraus sich ergiebt, dass für 9 *gr* zersetzten Wassers 57·9 *gr* Zinn sich bilden. Drei andere Versuche wurden mit Stromstärken ausgeführt, die im chemischen Maass zwischen 2·05 und 10·29 Kubikzoll Knallgas variirten und gaben im Mittel für das Aequivalent des Zinns 58·53.

Aehnliche Versuche stellte FARADAY mit geschmolzenem Bleichlorid, mit Antimonchlorür, Bleioxyd, Antimonoxyd, Bleijodid, Zinnjodür, Jodkalium[1]) an.

Andere Versuche über denselben Gegenstand wurden so angestellt[2]), dass drei Röhren mit eingeschmolzenen Platindrähten mit verdünnter Salzsäure gefüllt und hinter einander geschaltet wurden, während die positiven Elektroden aus Zink, Silber und Platin bestanden. In allen dreien wurde dieselbe Menge Wasserstoff entwickelt, obwohl die Zinkelektrode sich von selbst mit dem Chlor verbindet, die Silberelektrode sich mit dem elektrolytisch freigewordenen Chlor verbindet und die Platinelektrode dem Chlor widersteht.

Diese Versuche beweisen nun die beiden FARADAY'schen Gesetze. Sie zeigen nämlich, dass ein und derselbe Strom von verschiedenen Elektrolyten Ionen abscheidet in Gewichtsmengen, welche den chemischen Aequivalentgewichten derselben proportional sind, d. h. ihren Atomgewichten dividirt durch ihre Werthigkeit. Da die Aequivalentgewichte einer und derselben Substanz, z. B. des Eisens, in verschiedenen Verbindungen verschieden sind, so werden daher auch in solchen durch denselben Strom verschiedene Gewichtsmengen abgeschieden. Z. B. ist das Aequivalentgewicht des Eisens in den Oxydulsalzen wie Eisenchlorür, $FeCl_2$, $\frac{56}{2} = 28$, so dass auf 1 Atom Cl $\frac{1}{2}$ Atom Eisen abgeschieden wird. In den Oxydsalzen, z. B. Eisenchlorid, Fe_2Cl_6, ist das Aequivalentgewicht des Eisens $\frac{56}{3} = 18{\cdot}7$, so dass auf 1 Atom Chlor nur $\frac{1}{3}$ Atom Eisen abgeschieden wird. Werden also eine Eisenchlorür- und eine Eisenchloridlösung hintereinander in denselben Strom eingeschaltet, so scheiden sich an den beiden Anoden die gleichen Mengen (resp. Volumina) Chlor ab, während an der Kathode der Eisenchlorürlösung auf 35·5 *gr* Chlor 28 *gr* Eisen, an der Kathode der Eisenchloridlösung 18·7 *gr* Eisen entstehen.

Weitere Prüfungen des FARADAY'schen elektrolytischen Gesetzes haben dasselbe allgemein bestätigt[3]).

Das FARADAY'sche Gesetz sagt nun aus, dass die Leitung eines Stromes in einem Elektrolyten nur elektrolytisch sei, dass also nicht ein Theil des Stromes, etwa wie in Metallen, ohne Elektrolyse geleitet werde. Durch vielfache Versuche ist diese Folgerung, soweit es geht, bewiesen worden[4]). Man hatte früher Abweichungen von diesem Gesetz dadurch zu constatiren geglaubt, dass bei dem Durchgang eines Stromes durch angesäuertes Wasser scheinbar keine Zersetzung stattfindet, wenn der Strom eine sehr geringe Intensität besitzt. Indess erklärt sich diese Beobachtung dadurch, dass die entstehenden Gase sofort von dem Wasser wieder absorbirt werden. Denn durch verschiedene Mittel, Verkleinerung der Elektroden, Verdünnung der Luft über dem Wasser, kann man bewirken, dass immer Elektrolyse eintritt, wie weit man auch mit der Stromstärke heruntergeht. Uebrigens ist das Auftreten der Polarisation an den Elektroden (s. Polarisation) das sicherste und exakteste Zeichen dafür, dass Elektrolyse vorhanden war, auch wenn sie nicht sichtbar war.

---

[1]) FARADAY, Exp. Res. No 794—806.

[2]) Ibid. No. 810.

[3]) s. SORET, Ann. chim. phys. (3) 42, pag. 257. 1854; BUFF, Ann. Chem. u. Pharm. 85, pag. 1. 1853.

[4]) s. WIEDEMANN, Elektricität II, pag. 486 ff.

3) Aeltere Vorstellungen über den Vorgang der Elektrolyse und FARADAY's Theorie.

Die erste Erklärung der Elektrolyse, die auch lange Zeit hindurch Geltung behielt, wurde kurz nach ihrer Entdeckung von GROTTHUS[1]) aufgestellt. Danach üben die beiden Elektroden anziehende Kräfte auf die Bestandtheile des Elektrolyten aus, und zwar zieht die Kathode, die negativ elektrisch ist, Wasserstoff und Metalle an, während die positive Anode Sauerstoff oder die sonstigen Anionen anzieht. Diese Anziehung erstreckt sich auf die den Elektroden zunächst anliegenden Schichten. Es würden also z. B. von Chlorkalium die der Kathode zunächst anliegenden Moleküle zerlegt, indem das Kalium an die Kathode gezogen wird. Das übrig gebliebene Chlor entzieht sofort den Molekülen der nächsten Schicht ihr Kalium, und so geht das durch die ganze Reihe von Schichten durch, bis schliesslich, aber gleichzeitig, das Chlor, das der Anode benachbart ist, von diesem angezogen wird. Dadurch erklärt es sich, dass die Ionen nur an den Elektroden auftreten, während doch die Zersetzung durch die ganze Flüssigkeit hindurchgeht. In dieser Vorstellung sind die zwei Theile zu unterscheiden: 1) die Annahme der im Innern der Lösung vor sich gehenden Zusammensetzungen und Trennungen, und 2) die Annahme der anziehenden Kraft der Elektroden. Der erste Theil ist bis heute gültig, wenn auch in sehr modificirter Form, der zweite Theil ist allmählich aufgegeben worden.

Dieser Ansicht von GROTTHUS schloss sich DAVY[2]) an, wogegen in der Folge RIFFAULT und CHAMPRÉ[3]), BIOT[4]), DE LA RIVE[5]) die successiven Zersetzungen und Wiedervereinigungen nicht annahmen, sondern die Zersetzung auf die Umgebung der Elektrode beschränkt glaubten.

FARADAY erst drang bei weitem tiefer in die Natur der Elektrolyse ein[6]). Die elektrochemische Zersetzung fasst er auf als eine innere »Corpuscular Action«, die von einer Kraft herrührt, welche entweder der gewöhnlichen chemischen Affinität der Körper sich addirt oder ihr die Richtung anweist. »Ich fasse die elektrochemischen Wirkungen auf als aus inneren, der in Zersetzung begriffenen Substanz angehörigen Kräften entspringend, und nicht aus äusseren, wie es der Fall wäre, wenn sie direkt durch die Elektroden bewirkt wäre. Ich nehme an, dass die elektrochemischen Wirkungen herrühren von einer Modification der chemischen Affinität durch den Strom, welcher ihre Wirkungsfähigkeit in der einen Richtung grösser macht als in der andern, so dass die Theilchen gezwungen werden, durch eine Reihe auf einander folgender Zersetzungen und Wiedervereinigungen in entgegengesetzten Richtungen zu wandern[7]).« Die Pole oder Elektroden sind also nur die Grenzflächen, an welchen ein wanderndes Theilchen kein anderes mehr findet, mit dem es sich verbinden kann, und nur darum treten die Ionen an den Elektroden frei auf[8]). Nach der GROTTHUS'schen Theorie sieht man, abgesehen von andern Schwierigkeiten, nicht ein, warum ein Wasserstofftheilchen, wenn es doch von der Kathode angezogen wird und zwar so stark, dass er aus seiner Verbindung gelöst wird, warum dieses nicht an der

---

1) GROTTHUS, Ann. de chim. et phys. 58, pag. 64. 1806. 63, pag. 20. 1808.
2) DAVY, Phil. Trans. 1807, pag. 28. 1826, pag. 383.
3) RIFFAULT u. CHAMPRÉ, Ann. chim. phys. 59, pag. 83. 1807.
4) BIOT, Précis de physique 1824.
5) DE LA RIVE, Ann. chim. phys. (2) 28, pag. 190. 1825.
6) FARADAY, Exp. Res. 5. Reihe u. 7. Reihe.
7) Ibid. No. 524.
8) Ibid. No. 535.

Kathode haften bleibt, sondern frei in die Luft geht. Nach der FARADAY'schen Anschauung bietet das keine Schwierigkeiten, da eben die Elektroden keine Kräfte ausüben.

Eine direkte Bestätigung dieser Anschauung von der Bewegung der beiden Ionen in dem Elektrolyten nach entgegengesetzten Richtungen wurde durch die Untersuchungen von DAVY geliefert, der diese Wanderung der Ionen, resp. Ueberführung, wie er sie nannte, direkt in eklatanten Fällen beobachtete[1]). Wenn man Chlorblei schmilzt und durch Platinelektroden einen Strom hindurchsendet, so scheidet sich an der Kathode Blei, an der Anode Chlor ab. Dieses letztere bildet mit der Elektrode zum Theil Platinchlorid in der Nähe der Anode. Durch den Strom wird aber auch das Platinchlorid zersetzt, und es erscheint nach einiger Zeit Platin an der Kathode, obwohl das Platinchlorid in der Nähe der Anode gebildet war. Es muss also das Platin durch die ganze Flüssigkeit, das Chlorblei, hindurchgewandert sein bis zur Anode. Dies erklärt sich nach der FARADAY'schen Theorie direkt so, dass eben diese Wanderung so vor sich geht, dass das Platin auf diesem Wege sich mit den Chloratomen successive verbindet und wieder trennt, bis es an die Kathode gelegt ist. FARADAY spricht die Hauptpunkte seiner Theorie in folgenden Sätzen aus[2]).

1) Ein einzelnes, d. h. mit einem andern nicht verbundenes Ion verhält sich vollkommen indifferent gegen den elektrischen Strom und hat keine Tendenz, zu der einen oder andern Elektrode zu gehen.

2) Wenn ein Ion mit einem andern verbunden ist, so wird das eine zur Anode, das andere zur Kathode gehen.

3) Wenn ein Ion zu einer der Elektroden geht, so muss gleichzeitig ein anderes Ion zur andern Elektrode gehen, wenn es auch wegen der sekundären Processe dort vielleicht nicht zum Vorschein kommt.

4) Ein direkt durch den Strom zersetzbarer Körper muss aus zwei Ionen bestehen und muss sie auch abgeben.

5) Aus denselben beiden Ionen kann nur ein Elektrolyt zusammengesetzt sein.

6) Ein für sich nicht zersetzbarer Körper kann durch den Strom primär nicht zersetzt werden, sondern nur durch sekundäre Action. Dieser Satz ist z. B. auf das Wasser anzuwenden, obwohl FARADAY dieses gerade davon ausnahm.

7) Die Natur der Elektroden hat keinen Einfluss auf die chemische Zersetzung, wohl aber, in Folge der sekundären Actionen, oft auf den Zustand, in welchem die Ionen schliesslich erscheinen.

8) Eine Substanz, welche als Elektrode angewendet, sich mit einem Ion verbindet, thut dies in Mengenverhältnissen, welche sich durch ihre Aequivalentzahlen bestimmen. Dasselbe gilt auch für sekundäre Wirkungen mit der unzersetzten Flüssigkeit, obwohl FARADAY dies noch nicht als festgestellt betrachtet.

9) Zusammengesetzte Ionen bestehen nicht nothwendig aus elektrochemischen Aequivalenten einfacher Ionen. Sie sind also nicht selbst Elektrolyte, z. B. SO_3, PO_4 u. s. w.

10) Elektrochemische Aequivalente sind constante Grössen, d. h. dieselbe Zahl, welche das Aequivalent einer Substanz A darstellt, wenn sie sich von einer Substanz B trennt, stellt A auch dar, wenn es sich von einer Substanz C trennt.

Dieser Satz ist nicht ohne Ausnahmen, insofern die Werthigkeit einer und

---

1) DAVY, Phil. Trans. 1807, pag. 1.

2) FARADAY, Exp. Res. No. 826 ff.



derselben Substanz in verschiedenen Substanzen verschieden ist, z. B. bei Eisen und Mangan in den Oxydul- und den Oxydverbindungen.

11) Elektrochemische Aequivalente sind den gewöhnlichen chemischen Aequivalenten gleich.

Wiewohl die FARADAY'sche Theorie sich durch Einfachheit und Folgerichtigkeit auszeichnet, wurde sie doch nicht allgemein acceptirt, und insbesondere war es BERZELIUS, der sie vollständig verwarf. Es kam das zum grossen Theil daher, dass man damals immer das Wasser als direkt durch den Strom zersetzt ansah, und in diesem Falle stimmten die FARADAY'schen Gesetze nicht. Erst allmählich sah man ein, dass das Wasser für sich kein Elektrolyt ist und dass es seine scheinbare Leitungsfähigkeit nur den aufgelösten Bestandtheilen verdankt. Diese allein leiten den Strom elektrolytisch, sie allein werden in ihre Ionen gespalten und erst sekundär wird durch diese das Wasser zersetzt.

Die FARADAY'sche Theorie war auch nicht vollkommen durchgebildet, insofern, als man bei ihr nicht sagen konnte, welches in jedem Falle die primären Ionen einer Substanz sind. Bei einfachen binären Körpern wie KCl zwar ist dies leicht zu sagen, bei zusammengesetzten Körpern aber, insbesondere bei Doppelsalzen, z. B. dem oben schon erwähnten Jodcadmium-Jodkalium, kann man *a priori* aus der FARADAY'schen Theorie nicht sagen, welches seine Ionen sind.

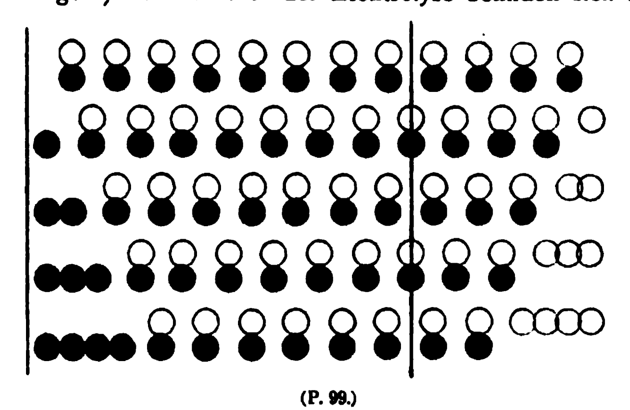
Diese Lücke der Theorie wurde durch die Arbeiten von HITTORF ausgefüllt, die wesentlich die Wanderung der Ionen behandeln.

4) Wanderung der Ionen.

Nach der Theorie von FARADAY bewegen sich die beiden Ionen eines jeden Elektrolyten nach beiden verschiedenen Richtungen und zwar nicht nur an den Polen, sondern überall im ganzen Elektrolyten. Fortwährend trifft etwa ein Anion im Innern der Flüssigkeit ein unzerlegtes Molekül, vereinigt sich mit dessen Kation, während das Anion derselben weiter wandert. Daraus folgt, dass im Innern der Elektrolyten, mitten zwischen den Elektroden, die Zusammensetzung der Elektrolyten unverändert bleiben muss, dass also in dieser mittleren Schicht dauernd in 100 *gr* Lösung so und soviel Gramm der Elektrolyten, also auch eine bestimmte Anzahl der beiden Ionen vorhanden sein müssen. Anders ist es in der Nähe der Elektroden. Nach der Kathode wandert das Kation hin und wird dort zum Theil ausgeschieden, zum Theil geht es sekundäre Processe ein und zugleich wandert von der Kathode das Anion fort. Und umgekehrt ist es an der Anode. Es muss daher nach dem Verlauf der Elektrolyse die Flüssigkeit in der Umgebung der Kathode reicher an dem Kation, ärmer an dem Anion, die in der Umgebung der Anode reicher an dem Anion, ärmer an dem Kation sein, als vor der Elektrolyse. Die mittlere Schicht wird aber dabei unverändert in ihrem Gehalt an Anion sowohl wie Kation sein.

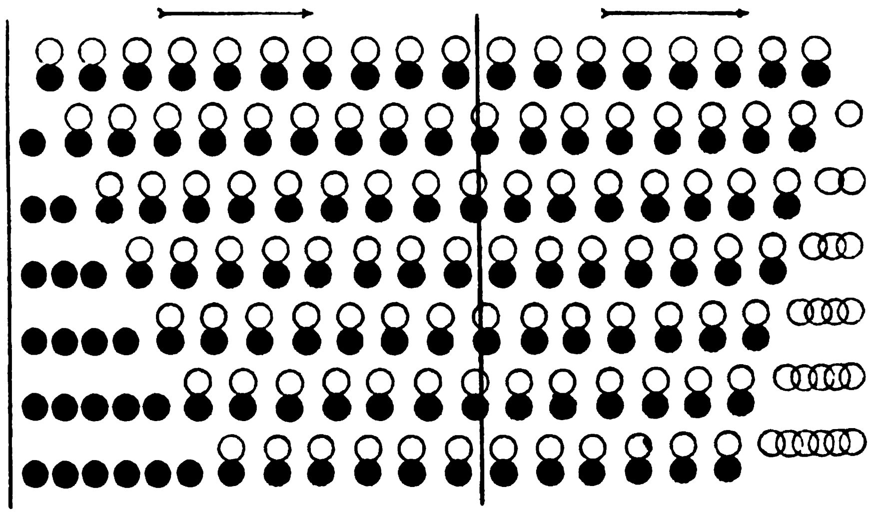
Von vornherein ist man geneigt anzunehmen, dass sowohl das Anion wie das Kation mit derselben Geschwindigkeit wandern. Dann treffen sich je ein Anion und ein Kation auf dem halben Wege und es wird dann der Vorgang etwa so verlaufen, wie in Fig. 99. In dieser bedeuten die schwarzen Kreise das Anion, die weissen das Kation. Man sieht in der obersten Reihe die Substanz vor der Elektrolyse. Rechts von dem mittleren Trennungsstrich befinden sich 4 Anionen und 4 Kationen, links 8 Anionen und 8 Kationen. In den folgenden Reihen ist die allmähliche Wanderung der Kationen nach rechts, der Anionen nach links dargestellt. Jedes wandert um die Hälfte des Abstandes zweier Moleküle, und es treffen sich daher in der Mitte die beiden Ionen wieder,

so dass dort die Substanz unverändert erscheint, während an den Elektroden rechts und links successiv je ein Ion frei auftritt (resp. sekundäre Verbindungen eingeht). Am Schluss der Elektrolyse befinden sich rechts vom Trennungsstrich 4 freie Kationen, links 4 freie Anionen, und im Ganzen sind rechts 6 Kationen und 2 Anionen, links 10 Anionen und 6 Kationen vorhanden. Bezeichnen wir also die Menge von 4 Ionen der einen Art und der andern Art als je ein Aequivalent, so ist an jeder Elektrode ein Aequivalent frei geworden. In der Lösung rechts (die etwa ausgeschiedenen Substanzen mitgerechnet), sind im Ganzen 6 Kationen, während ursprünglich 4 waren, dieser Theil enthält also $\frac{1}{2}$ Aequivalent Kation mehr als vor der Elektrolyse und zugleich $\frac{1}{2}$ Aequivalent Anion weniger (nämlich blos 2 anstatt 4). Umgekehrt enthält die Lösung links nach der Elektrolyse $\frac{1}{2}$ Aequivalent Anion mehr, $\frac{1}{2}$ Aequivalent Kation weniger als vor der Elektrolyse.



(P. 99.)

Die Annahme jedoch, dass die beiden Ionen mit gleicher Geschwindigkeit wandern, ist eine willkürliche und specielle. Im allgemeinen Falle werden sie mit verschiedener Geschwindigkeit wandern. Sie werden sich dann nicht in der Mitte der Abstände zwischen zwei Molekülen treffen, sondern in einiger Entfernung von der Mitte. Es wird z. B. das Kation doppelt so rasch wandern können, als das Anion, dann wird in derselben Zeit das Kation $\frac{2}{3}$ des Abstandes



(P. 100.)

zweier Moleküle durchlaufen haben, in welcher das Anion nur $\frac{1}{3}$ durchlaufen hat. Dieser Fall ist in Fig. 100 dargestellt. Man sieht in der obersten Reihe rechts vom mittleren Trennungsstrich 8 Moleküle, also 8 (weisse) Kationen, und 8 (schwarze) An-

tionen, links ebenso 10 Moleküle. Nun wandern die Moleküle so, dass das Kation immer $\frac{2}{3}$ des Abstandes zurücklegt, während das Anion $\frac{1}{3}$ zurücklegt. In der Mitte der Lösung sind nur ganze Moleküle vorhanden, an den Elektroden scheiden sich die Ionen successive aus, und man sieht in den einzelnen Horizontalreihen immer mehr Ionen ausgeschieden. Nehmen wir die letzte Horizontalreihe, so sind rechts 6 Kationen, links 6 Anionen ausgeschieden. Zugleich sehen wir, dass im Ganzen rechts 12 Kationen vorhanden sind und nur 6 Anionen. Es hat sich also die Zahl der Kationen links gegen den Anfang um 4 vermehrt, die der Anionen um 2 vermindert. Nehmen wir wieder die Zahl der ausgeschiedenen Ionen (hier 6) als 1 Aequivalent, so ist im Ganzen die Flüssigkeit um die Kathode in Bezug auf das Kation um $\frac{2}{3}$ Aequivalente reicher, in Bezug auf das Anion um $\frac{1}{3}$ Aequivalent ärmer, und umgekehrt ist es an der Anode. Die Zahlen der Aequivalente, um welche die Flüssigkeit in der Reihe der einen oder andern Elektrode in Bezug auf das Kation oder Anion reicher resp. ärmer ist, **stehen also in demselben Verhältniss, wie die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen.** Allgemein, legt das eine Ion $\frac{1}{n}$ des Weges zurück, das andre $\frac{n-1}{n}$, so wird die Seite der Flüssigkeit, an welcher das erstere auftritt, nach der Elektrolyse $\frac{1}{n}$ Aequivalent von dem ersten mehr und $\frac{n-1}{n}$ Aequivalent von dem andern weniger haben, die andere Seite wird $\frac{1}{n}$ von dem zweiten mehr und $\frac{n-1}{n}$ von dem ersten weniger haben. Die Geschwindigkeit der beiden Ionen stehen in dem Verhältniss $\frac{n-1}{n} : \frac{1}{n} = n - 1$, resp. $\frac{1}{n} : \frac{n-1}{n} = \frac{1}{n-1}$.

Wenn man daher, und das ist der Gedankengang von HITTORF[1]), die Lösung um die Anode und Kathode vor der Elektrolyse und nach derselben chemisch analysirt, so findet man direkt, wenn man noch die ausgeschiedenen Mengen in Betracht zieht, die Zahl der Aequivalente, um welche das Anion oder Kation mehr oder weniger vorhanden ist, und daher die Zahl n, und daher das Verhältniss der Geschwindigkeiten der Ionen, wobei dann der Versuch zu entscheiden hat, ob diese Geschwindigkeiten gleich oder ungleich sind. Im Allgemeinen sind sie ungleich.

Diese Ueberführung der Ionen versuchte zuerst FARADAY[2]) experimentell zu bestimmen, dann DANIELL und MILLER[3]), POUILLET[4]), SMEE[5]), G. WIEDEMANN[6]), aber erst HITTORF gelangte zu exakten Messungen. Es ist dabei noch folgendes zu erwähnen.

Aus der Thatsache, dass die Lösung um die Kathode mehr von dem Kation und weniger von dem Anion enthält, folgt nicht, dass die Lösung um die Kathode concentrirter wird. Sondern, wenn das Metall sich ausscheidet, muss sie sogar verdünnter werden. Eine Lösung, die vorher z. B. im Liter 100 Moleküle $CuSO_4$, also 100 Aequivalente Kupfer und 100 Schwefelsäure gezeigt hat, hat

---

1) HITTORF, POGG. Ann. 89, pag. 177. 1853, 98, pag. 1. 1856, 103, pag. 1. 1858, 106, pag. 337. 1855.

2) FARADAY, Exp. Res. No. 525—530.

3) DANIELL u. MILLER, POGG. Ann. 64, pag. 18. 1845.

4) POUILLET, POGG. Ann. 65, pag. 474. 1845.

5) SMEE, POGG. Ann. 65, pag. 473. 1845.

6) G. WIEDEMANN, POGG. Ann. 99, pag. 177. 1851.

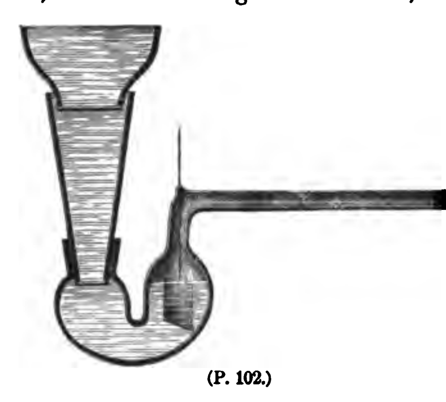
nach der Elektrolyse (das ausgeschiedene Metall mitgerechnet) $100 + \frac{1}{n}$ Aequivalent Kupfer und $100 - \frac{n-1}{n}$ Aequivalent Säure. Da aber 1 Aequivalent Kupfer



(P. 101.)

ausgeschieden wurde, so hat die Lösung nur noch $99 + \frac{1}{n}$ Aequivalent Kupfer und $100 - \frac{n-1}{n} = 99 + \frac{1}{n}$ Aequivalent SO_4, also nur noch $99 + \frac{1}{n}$ Moleküle SO_4Cu, sie ist also verdünnt, und aus dieser Verdünnung kann man direkt das n berechnen.

Ferner giebt aber die Bestimmung der Ueberführungszahlen im Allgemeinen ganz unzweideutigen Aufschluss, welches die Ionen bei irgend einer Verbindung sind, auch wenn beliebige sekundäre Processe vorhanden. Denn in jedem Falle muss in der Nähe der Kathode nach der Elektrolyse $\frac{1}{n}$ Aequivalent des Kations mehr vorhanden sein, als vorher. Ob dieser nun zum Theil ausgeschieden ist, zum Theil in der Lösung chemische Processe eingegangen ist, er muss sich immer durch die chemische Analyse nachweisen lassen, und diese zeigt also dann, welches das Kation und ebenso, welches das Anion war. Um nun die Lösungen um die beiden Elektroden rein und unverändert zu erhalten, um insbesondere alle Störungen durch Diffusion zu vermeiden, wandte Hittorf Apparate verschiedener Form an, die alle so eingerichtet waren, dass die einzelnen Theile derselben von einander getrennt werden konnten. So zeigt Fig. 101 einen von ihm gebrauchten Apparat, in welchem die Lösung um die unten befindliche Kathode A nach der Elektrolyse analysirt wird. Es wird nach Beendigung des elektrolytischen Processes das Gefäss C, das durch eine Membran unten verschlossen ist, abgehoben und die Flüssigkeit in A analysirt. Ebenso ist der Apparat Fig. 102 eingerichtet, bei dem nur über der einen Elektrode eine Röhre zum Auffangen etwa entstehenden Gases angebracht ist.


(P. 102.)

In welcher Weise nun Hittorf bei diesen Messungen vorging, soll an einigen Beispielen gezeigt werden.

I. Schwefelsaures Kupfer.

Versuch A. Es wurde eine Lösung angewandt, welche vor der Elektrolyse in bestimmten Volumen

$$2{\cdot}8543\ gr\ \mathrm{CuO}$$

enthielt, wie durch Fällung des Kupfers durch Kali bestimmt wurde.

Es wurde ein Strom von 0·0626 Amp. 4 Stunden hindurch gesendet.

Nach dieser Zeit zeigte die Lösung um die Kathode in demselben Volumen nur

$$2{\cdot}5897\ gr\ \mathrm{CuO}.$$

Daher war die Lösung verdünnt worden um

$$0{\cdot}2646\ gr\ CuO \text{ oder } 0{\cdot}2112\ gr\ Cu.$$

Da zu derselben Zeit 0·2955 *gr* Cu auf der Kathode niedergeschlagen waren, so waren im Ganzen übergeführt worden

$$0{\cdot}2955 - 0{\cdot}2112 = 0{\cdot}0843\ gr\ Cu,$$

also $\frac{843}{2955} = 28{\cdot}5\%$ des Aequivalents. Die Ueberführungszahl des Kupfers ist also 0·285.

Falls diese ganze Anschauung richtig ist, so muss diese Ueberführungszahl unabhängig von der Stromstärke sein. Daher wurde derselbe Versuch mit 2 anderen Stromstärken gemacht.

Versuch B. Stromstärke 0·0166 Amp.

Die Lösung um die Kathode enthielt

vor der Elektrolyse 2·8543 *gr* CuO
nach „ „ 2·535 *gr* CuO

Verdünnung um 0·3193 *gr* CuO, d. i. 0·2549 *gr* Cu.

Die Elektrolyse dauerte 18 Stunden 4 Minuten, und es wurde an der Kathode niedergeschlagen 0·3597 *gr* Cu. Die Menge des übergeführten Kupfers ist daher

$$0{\cdot}3597 - 0{\cdot}2549 = 0{\cdot}1048\ gr = \frac{1048}{3597} = 29{\cdot}1\% \text{ des Aequivalents.}$$

Versuch C. Stromstärke 0·1428 Amp. während 2 Stunden. Niedergeschlagene Cu-Menge 0·3372 *gr* Cu. Die Lösung enthielt um die Kathode

vor der Elektrolyse 2·8543 *gr* CuO
nach „ „ 2·5541 *gr* CuO

Verdünnung um 0·3002 *gr* CuO, d. i. 0·2396 *gr* Cu.

$$\text{Ueberführung} = 0{\cdot}3372 - 0{\cdot}2396 = 0{\cdot}0976\ gr\ Cu = \frac{976}{3372} = 28{\cdot}9\% \text{ des Aequivalents.}$$

Diese drei Versuche zeigen, dass die Ueberführungszahl des Cu unabhängig von der Stromstärke und bei der angewendeten Concentration im Mittel = 0·288 ist.

Die nächste Frage war die, wie sich diese Zahl mit der Concentration der $CuSO_4$-Lösung ändert. Zu dem Zweck wurden in derselben Weise 6 verschiedene concentrirte Lösungen untersucht, die folgenden Resultate gaben:

No.	Spec. Gewicht	Gehalt der Lösung	Ueberführungszahl des Kupfers	
I	1·1521	1 *gr* SO_4 auf 6·35 *gr* H_2O	0·276	
II	1·1036	„ „ „ 9·56 „ „	0·288	
III	1·0553	„ „ „ 18·08 „ „	0·325	
IV	1·0254	„ „ „ 39·67 „ „	0·355	0·356 im Mittel.
V	1·0135	„ „ „ 76·88 „ „	0·349	
VI	1·0071	„ „ „ 148·3 „ „	0·362	

II. Salpetersaures Silber, NO_3Ag.

Stromstärke 0·2085 Amp.

Die Lösung um die Kathode lieferte (durch Fällung mit Salzsäure)

vor der Elektrolyse 17·4624 *gr* AgCl
nach „ „ 16·6796 „ „

Sie verlor 0·7828 *gr* AgCl, d. i. 0·5893 *gr* Ag.

Abgeschieden wurde an der Kathode 1·2591 *gr* Ag.

$$\text{Also Ueberführung} = 1{\cdot}2591 - 0{\cdot}5893 = 066099\ gr = \frac{6698}{12591} = 0{\cdot}532.$$

Ebenso gaben neun verschieden concentrirte Lösungen folgende Resultate:

No.	Spec. Gew.	Gehalt	Ueberführung des Silbers	
I	1·3079	1 *gr* $AgNO_3$ auf 2·40 *gr* H_2O	0·532	
II	1·2788	„ „ „ 2·73 „ „	0·522	
III	1·1534	„ „ „ 5·18 „ „	0·505	
IV	1·0774	„ „ „ 10·38 „ „	0·49	
V	1·0558	„ „ „ 14·5 „ „	0·475	
VI	1·0343	„ „ „ 23·63 „ „	0·473	
VII	1·0166	„ „ „ 49·44 „ „	0·474	0·4744 im Mittel (V–IX)
VIII	1·0076	„ „ „ 104·6 „ „	0·474	
IX	1·0044	„ „ „ 247·3 „ „	0·476	

III. Schwefelsaures Silber, SO_4Ag_2, gab als Ueberführungszahl des Silbers 0·4457.

IV. Essigsaures Silber, $C_2O_3H_3Ag$, gab als Ueberführungszahl des Silbers 0·6266.

Während Hittorf in der ersten Arbeit die Lösung um die Kathode analysirt hatte, änderte er in der zweiten Arbeit den Apparat so ab, dass er die Lösung um die Anode zur Bestimmung der Ueberführung benützte. Dass dabei die Resultate mit den früheren identisch wurden, zeigte er zunächst an derselben Lösung von schwefelsaurem Kupfer, die er schon in den ersten Versuchen benützt hatte.

In 33·3609 *gr* Lösung waren 1·4942 *gr* CuO.

Die angewandte Stromstärke war 0·1794 Amp.

Die Lösung um die Kupferanode enthielt nach der Elektrolyse in

32·7899 *gr* Lösung 1·7003 *gr* CuO,

also auf 29·3674 *gr* Wasser 3·4135 *gr* SO_4Cu und 1·3577 *gr* Cu. Von der Anode lösten sich während der Elektrolyse 0·2294 *gr* Cu. Zieht man diese ab, so enthielten also

29·3674 *gr* Wasser vor der Elektrolyse 1·1933 *gr* Cu,
29·3674 „ „ nach „ „ 1·1283 „ „

Also wurde 0·065 *gr* Cu $= \frac{650}{2294}$ Aequivalent Cu zur Kathode geführt. Die Ueberführungszahl beträgt danach 0·284, in Uebereinstimmung mit dem früheren.

V. Chlorkalium, KCl.

No.	Spec. Gew.	Gehalt der Lösung	Ueberführung des Cl
Ia	1·1155	auf 1 *gr* KCl kamen 4·845 *gr* H_2O	0·516
I	1·1034	„ „ „ „ 6·610 „ „	0·516
IIa	1·0342	„ „ „ „ 18·41 „ „	0·514
II	1·0162	„ „ „ „ 39·42 „ „	0·512
III	1·0025	„ „ „ „ 253·7 „ „	0·509
IIIa	1·0014	„ „ „ „ 449·1 „ „	0·503

Eine andere Reihe von Versuchen[1]) gab als Mittel für die Ueberführung des Chlors 0·5087.

V. Bromkalium, KBr.

No.	Spec. Gew.	Gehalt	Ueberführung des Br
I	1·2609	auf 1 *gr* BrK kamen 2·359 *gr* H_2O	0·511
Ia	1·2610	„ „ „ „ 2·362 „ „	0·546
II	1·0063	„ „ „ „ 116·5 „ „	0·493

[1]) Hittorf, Pogg. Ann. 103, pag. 35. 1858.

Das Brom wurde als Bromsilber bestimmt.

Die Unregelmässigkeit dieser Zahlen schreibt HITTORF einer Zersetzung des BrK in der Lösung durch den absorbirten Sauerstoff zu.

VI. Jodkalium, KJ.

No.	Spec. Gew.	Gehalt	Ueberführung des J
I	1·2414	auf 1 *gr* JK kamen 2·7227 *gr* H_2O	0·512
II	1·1719	„ „ „ „ 4·014 „ „	0·511
III	1·1081	„ „ „ „ 8·464 „ „	0·511
IV	1·0043	„ „ „ „ 170·3 „ „	0·492

Das Jod wurde als Jodsilber bestimmt.

VII. Schwefelsaures Kali, SO_4K_2.

No.	Spec. Gew.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}(SO_3+O)$
I	1·0649	auf 1 *gr* SO_4K_2 kamen 11·952 *gr* H_2O	0·500
II	1·002	„ „ „ „ 412·8 „ „	0·498

Der Gehalt an SO_4 wurde als SO_4Ba bestimmt.

VIII. Salpetersaures Kali, KNO_3.

No.	Spec. Gew.	Gehalt	Ueberführung des NO_3
I	1·129	auf 1 *gr* NO_3K kamen 4·6216 *gr* H_2O	0·479
Ia	1·099	„ „ „ „ 5·802 „ „	0·451
III	1·062	„ „ „ „ 9·6255 „ „	0·487
IV	1·0201	„ „ „ „ 31·523 „ „	0·494
V	1·0068	„ „ „ „ 94·09 „ „	0·497

IX. Essigsaures Kali, $C_2O_3H_3K$.

No.	Spec. Gew.	Gehalt	Ueberführung des $C_2O_2H_3+O$
I	1·2396	auf 1 *gr* $C_2O_2H_3K$ kamen 1·3406 *gr* H_2O	0·325
II	1·2380	„ „ „ „ 14·3768 „ „	0·343
III	1·0051	„ „ „ „ 93·577 „ „	0·324

X. Chlorammonium, NH_4Cl.

No.	Spec. Gew.	Gehalt	Ueberführung des Cl
I	1·0483	auf 1 *gr* $ClNH_4$ kamen 5·275 *gr* H_2O	0·517
II	1·0241	„ „ „ „ 12·181 „ „	0·514
III	1·0113	„ „ „ „ 28·04 „ „	0·514
IV	1·0019	„ „ „ „ 175·28 „ „	0·508

In der vierten Abhandlung geht HITTORF zu complicirteren Verbindungen von denen von vornherein nicht einmal sicher ist, welches ihre Ionen sind und bestimmt durch die Analyse mit Sicherheit sowohl die Ionen, wie die Ueberführungszahlen für sie.

XI. Neutrales oxalsaures Kali, $C_2O_4K_2$, zerfällt in

$$(C_2O_3+O) \text{ und } K_2$$

und giebt die Ueberführungszahlen für

$$K = 0·559 \qquad \tfrac{1}{2}(C_2O_3+O) = 0·441.$$

XII. Neutrales chromsaures Kali, CrO_4K_2, zerfällt in

$$(CrO_3+O) \text{ und } K_2$$

und giebt die Ueberführungszahlen für

$$K = 0·488 \qquad \tfrac{1}{2}(CrO_3+O) = 0·512.$$

XIII. Saures chromsaures Kali (Kaliumdichromat), $Cr_2O_7K_2$, zerfällt in

$(2CrO_3 + O)$ und K_2

und giebt die Ueberführungszahlen für

$K = 0{\cdot}498 \qquad \frac{1}{2}(CrO_3 + O) = 0{\cdot}502.$

XIV. Ueberchlorsaures Kali, ClO_4K, giebt

$(ClO_3 + O)$ und K

und als Ueberführungszahlen für

$K = 0{\cdot}537 \qquad (ClO_3 + O) = 0{\cdot}463.$

XV. Chlorsaures Kali, ClO_3K, zerfällt in

$(ClO_2 + O)$ und K

und giebt die Ueberführungszahlen in zwei Lösungen:

No.	Gehalt	Ueberführung des K	Ueberführung des $ClO_2 + O$
I	auf 1 *gr* ClO_3K kamen 26·605 *gr* H_2O	0·555	0·445
II	„ „ „ „ 114·967 „ „	0·538	0·462

XVI. Cyankalium, KCN, giebt als Ionen

K und CN

und in 2 Lösungen die Ueberführungszahlen.

No.	Gehalt	Ueberführung des K	Ueberführung des CN
I	auf 1 *gr* KCN kamen 7·657 *gr* H_2O	0·543	0·457
II	„ „ „ „ 104·75 „ „	0·53	0·47

XVII. Chlornatrium. Es wurden 6 Lösungen untersucht.

No.	Gehalt	Ueberführung des Na	Ueberführung des Cl
I	auf 1 *gr* ClNa kamen 3·472 *gr* H_2O	0·352	0·648
II	„ „ „ „ 5·541 „ „	0·3525	0·6475
III	„ „ „ „ 20·706 „ „	0·366	0·634
IV	„ „ „ „ 104·76 „ „	0·372	0·628
V	„ „ „ „ 308·78 „ „	0·378	0·622
VI	„ „ „ „ 320·37 „ „	0·3825	0·6175

XVIII. Jodnatrium gab die Ueberführungszahlen

$Na = 0{\cdot}374 \qquad J = 0{\cdot}626.$

XIX. Schwefelsaures Natron, SO_4Na_2.

No.	Gehalt	Ueberführung des Na	Ueberführung des $\frac{1}{2}(SO_3 + O)$
I	auf 1 *gr* SO_4Na_2 kamen 11·769 *gr* H_2O	0·359	0·641
II	„ „ „ „ 50·65 „ „	0·366	0·634

XX. Salpetersaures Natron.

No.	Gehalt	Ueberführung des Na	Ueberführung des $NO_2 + O$
I	auf 1 *gr* NO_3Na kamen 2·0664 *gr* H_2O	0·412	0·588
II	„ „ „ „ 2·994 „ „	0·400	0·600
III	„ „ „ „ 34·756 „ „	0·386	0·614
IV	„ „ „ „ 57·165 „ „	0·387	0·613
V	„ „ „ „ 93·652 „ „	0·385	0·615
VI	„ „ „ „ 128·71 „ „	0·387	0·613

XXI. Essigsaures Natron, $C_2O_2H_3Na$.

No.	Gehalt	Ueberführung des Na	Ueberführung des C_2OH_3+O
I	auf 1 gr $C_2O_2H_3K$ kamen 2·8077 gr H_2O	0·585	0·415
II	„ „ „ „ 7·1777 „ „	0·579	0·421
III	„ „ „ „ 41·333 „ „	0·576	0·424
IV	„ „ „ „ 84·606 „ „	0·557	0·443

XXII. Chlorbarium, $BaCl_2$.

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}$Ba	Ueberführung des Cl
I	auf 1 gr $BaCl_2$ kamen 3·629 gr H_2O	0·336	0·644
II	„ „ „ „ 3·777 „ „	0·341	0·659
III	„ „ „ „ 3·246 „ „	0·338	0·662
IV	„ „ „ „ 8·388 „ „	0·358	0·642
V	„ „ „ „ 29·6 „ „	0·384	0·616
VI	„ „ „ „ 126·55 „ „	0·386	0·614

XXIII. Salpetersaurer Baryt, $Ba(NO_3)_2$.

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}$Ba	Ueberführung des NO_2+O
I	auf 1 gr $Ba(NO_3)_2$ kamen 16·321 gr H_2O	0·359	0·641
II	„ „ „ „ 56·48 „ „	0·380	0·620
III	„ „ „ „ 133·62 „ „	0·398	0·602

XXIV. Chlorcalcium, $CaCl_2$.

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}$Ca	Ueberführung des Cl
I	auf 1 gr $CaCl_2$ kamen 1·6974 gr H_2O	0·220	0·780
II	„ „ „ „ 2·0683 „ „	0·229	0·771
III	„ „ „ „ 2·3608 „ „	0·235	0·765
IV	„ „ „ „ 2·739 „ „	0·251	0·749
V	„ „ „ „ 3·9494 „ „	0·273	0·727
VI	„ „ „ „ 20·918 „ „	0·317	0·683
VII	„ „ „ „ 138·26 „ „	0·327	0·673
VIII	„ „ „ „ 229·2 „ „	0·317	0·683

XXV. Jodcalcium, CaJ_2.

Ueberführung des $\frac{1}{2}$Ca	Ueberführung des J
0·268	0·132

XXVI. Salpetersaurer Kalk, $Ca(NO_3)_2$.

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}$Ca	Ueberführung des NO_2+O
I	auf 1 gr $Ca(NO_3)_2$ kamen 1·4194 gr H_2O	0·282	0·718
II	„ „ „ „ 3·9621 „ „	0·348	0·652
III	„ „ „ „ 111·613 „ „	0·387	0·613

XXVII. Jodmagnesium, MgJ_2.

Ueberführung des $\frac{1}{2}$Mg	Ueberführung des J
0·223	0·777

XXVIII. Chlormagnesium, $MgCl_2$.

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}$Mg	Cl
I	auf 1 *gr* $MgCl_2$ kamen 2·4826 *gr* H_2O	0·194	0·806
II	" " " " 3·6442 " "	0·221	0·779
III	" " " " 3·8764 " "	0·222	0·778
IV	" " " " 22·1899 " "	0·294	0·706
V	" " " " 128·3 " "	0·323	0·677
VI	" " " " 241·314 " "	0·322	0·678

XXIX. Schwefelsaure Magnesia, $MgSO_4$.

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}$Mg	$\frac{1}{2}(SO_4 + O)$
I	auf 1 *gr* $MgSO_4$ kamen 5·2796 *gr* H_2O	0·238	0·762
II	" " " " 209·58 " "	0·344	0·656

XXX. Manganchlorür, $MnCl_2$.

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}$M	Cl
I	auf 1 *gr* $MnCl_2$ kamen 3·3061 *gr* H_2O	0·242	0·758
II	" " " " 190·41 " "	0·318	0·682

XXXI. Schwefelsaures Zink, SO_4Zn.

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}$Zn	$\frac{1}{2}(SO_3 + O)$
I	auf 1 *gr* $ZnSO_4$ kamen 2·5244 *gr* H_2O	0·222	0·778
II	" " " " 4·0518 " "	0·240	0·760
III	" " " " 267·16 " "	0·364	0·636

XXXII. Eisenchlorid, $FeCl_3$.

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{3}$Fe	Cl
I	auf 1 *gr* $FeCl_3$ kamen 2·076 *gr* H_2O	0·254	0·746
II	" " " " 25·25 " "	0·400	0·600

XXXIII. Aluminiumchlorid, $AlCl_3$.

Die Ionen sind $\frac{1}{3}$Al und Cl und geben als Ueberführungszahlen für

$\frac{1}{3}$Al = 0·286 Cl = 0·714.

XXXIV. Chloruranyl, UO_2Cl_2.

In diesem Salz spielt die Substanz UO_2, das sogenannte Uranyl, die Rolle des Metalls. Es ist dies das erste Beispiel dafür, dass an die Kathode nicht ein Metall (incl. Wasserstoff), sondern ein Oxyd geht, welches aber allerdings ausgesprochen basischen Charakter hat und auch rein chemisch als Basis Verbindungen eingeht. Die Ueberführungszahlen waren für

$\frac{1}{2}(UO_2)$ = 0·132 Cl = 0·868.

XXXV. Salzsaures Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3HCl$, hat die Ionen $(C_{17}H_{19}NO_3 + H)$ und Cl. An der Kathode erscheint also Wasserstoff und das Alkaloid, an der Anode Chlor. Die Ueberführungszahlen waren

$C_{17}H_{19}NO_3 + H$ = 0·185 Cl = 0·815.

XXXVI. Salzsaures Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2ClH$, zerfällt ebenso in das Kation $(C_{21}H_{22}N_2O_2 + H)$ und das Anion Cl und giebt die Ueberführungszahlen

$(C_{21}H_{22}N_2O_2 + H)$ = 0·139 Cl = 0·861.

XXXVII. Chlorwasserstoffsäure, ClH.

No.	Gehalt	Ueberführung H	Ueberführung Cl
I	auf 1 *gr* ClH kamen 2·9083 *gr* H_2O	0·681	0·319
II	„ „ „ „ 9·863 „ „	0·807	0·193
III	„ „ „ „ 36·222 „ „	0·832	0·168
IV	„ „ „ „ 82·261 „ „	0·839	0·161
V	„ „ „ „ 140·99 „ „	0·829	0·171
VI	„ „ „ „ 321·348 „ „	0·782	0·216
VII	„ „ „ „ 2125·91 „ „	0·790	0·210

XXXVIII. Zinnchlorid, $SnCl_4$. Das Resultat der Analyse zeigt, dass das Zinnchlorid durch das Wasser zu SnO_2 und 4HCl zersetzt wird und dass nur der Chlorwasserstoff elektrolysirt wird.

XXXIX. Bromwasserstoff, BrH.
Die Ueberführungszahlen ergaben sich für

$$Br = 0{\cdot}178 \qquad H = 0{\cdot}822.$$

XL. Jodwasserstoff.

No.	Gehalt	Ueberführung des H	Ueberführung des J
I	auf 1 *gr* JH kamen 4·824 *gr* H_2O	0·799	0·201
II	„ „ „ „ 117·51 „ „	0·742	0·258

XLI. Schwefelsäure, $SO_4H_2 = (SO_3 + O) + H_2$.

No.	Gehalt	Ueberführung des H	Ueberführung des $\frac{1}{2}(SO_3 + O)$
I	auf 1 *gr* SO_4H_2 kamen 0·5574 *gr* H_2O	0·600	0·400
II	„ „ „ „ 1·4383 „ „	0·712	0·288
III	„ „ „ „ 5·415 „ „	0·826	0·174
IV	„ „ „ „ 23·358 „ „	0·823	0·177
V	„ „ „ „ 97·96 „ „	0·788	0·212
VI	„ „ „ „ 161·4 „ „	0·794	0·206

XLII. Jodsäure, JO_3H, zerfällt in $JO_2 + O$ und H und giebt die Ueberführungszahlen für

$$H = 0{\cdot}898 \qquad JO_2 + O = 0{\cdot}102.$$

XLIII. Pyrophosphorsaures Natron, $P_2O_7Na_4$, zerfällt in Na_4 und $(P_2O_5 + 2O)$ und giebt als Ueberführungszahlen für

$$Na = 0{\cdot}355 \qquad \frac{1}{2}\left(\frac{P_2O_5}{2} + O\right) = 0{\cdot}645.$$

XLIV. Basisch phosphorsaures Natron, PO_4K_3, giebt als Ionen Na und $\frac{1}{2}\left(\frac{P_2O_5}{3} + O\right)$.

XLV. Metaphosphorsaures Natron, PO_3Na, zerfällt in Na und $\frac{1}{2}(P_2O_5 + O)$, und giebt als Ueberführungszahlen für

$$Na = 0{\cdot}427 \qquad \tfrac{1}{2}(P_2O_5 + O) = 0{\cdot}573.$$

Die weiteren Untersuchungen von HITTORF erstreckten sich zunächst auf Doppelsalze, deren elektrolytisches Verhalten gar nicht bekannt war[1]).

[1]) HITTORF, POGG. Ann. 106, pag. 513. 1859.

XLVI. Kaliumeisencyanür, $Fe(CN)_6K_4$. Die Ionen waren K und $[\frac{1}{4}Fe(CN)_2 + CN]$. Die Ueberführungszahlen waren für

$$K = 0{\cdot}518 \qquad \frac{FeCN_2}{4} + CN = 0{\cdot}482.$$

XLVII. Cyansilberkalium, AgCNKCN. Die Ionen sind K und (AgCN + CN) und haben die Ueberführungszahlen

$$K = 0{\cdot}594 \qquad (AgCN + CN) = 0{\cdot}406.$$

XLVIII. Natriumplatinchlorid, $PtCl_2 2NaCl$. Die Ionen sind Na und $\left(\frac{PtCl_2}{2} + Cl\right)$.

No.	Gehalt	Ueberführung des Na	Ueberführung des $PtCl_2 + Cl$
I	auf 1 *gr* $PtCl_2 2NaCl$ kamen 1·8753 *gr* H_2O	0·438	0·562
II	„ „ „ „ 13·106 „ „	0·481	0·519

IL. Kaliumgoldchlorid, $AuCl_3KCl$. Die angewendeten Lösungen, welche 6·078 resp. 35·9 *gr* H_2O auf 1 *gr* $AuCl_3KCl$ enthielten, enthielten vermuthlich das Kaliumgoldchlorid nicht mehr, sondern ein Zersetzungsprodukt desselben. Bei concentrirten Lösungen vermuthet Hittorf nach allen Analogien als Ionen K und $(AuCl_3 + Cl)$.

L. Auch die drei untersuchten Quecksilberdoppelsalze:
Einfach Quecksilberchlorid-Chlorkalium, $HgCl_2KCl$,
Zweifach Quecksilberchlorid-Chlorkalium, $2HgCl_2 \cdot KCl$,
Vierfach Quecksilberchlorid-Chlorkalium, $4HgCl_2 \cdot KCl$,
waren in der Lösung zersetzt. Ihre Ionen sind nach Analogie

K und $HgCl_2 + Cl$,
K und $2HgCl_2 + Cl$,
K und $4HgCl_2 + Cl$.

LI. Jodcadmium-Jodkalium, J_2CdJK. Dieses Salz zersetzt sich zwar auch, liess sich aber in concentrirter Lösung untersuchen. Seine Ionen sind K und (JCd + J), obwohl frei zu beobachten sind Cd und J, die aber nur durch sekundäre Processe entstehen. Die Ueberführungszahlen sind für eine Lösung, welche auf 1 *gr* des Salzes 0·3266 *gr* H_2O enthielt,

$$K = 0{\cdot}57 \qquad J_2Cd + J = 0{\cdot}43.$$

In verdünnten Lösungen treten offenbar Zersetzungen ein.

LII. Schwefelsaures Aethyl-Schwefelsaures Kali, $SO_4(C_2H_5)_2SO_4K_2$. Die Ionen dieses Salzes sind K und $\frac{1}{2}[SO_4(C_2H_5)_2 + SO_3 + O]$, und deren Ueberführungszahlen sind

$$K = 0{\cdot}698 \qquad \frac{1}{2}[SO_4(C_2H_5)_2 + SO_3 + O] = 0{\cdot}302.$$

LIII. Auch die phosphorsauren Salze der Orthophosphorsäure verhalten sich wie Doppelsalze.

Neutrales phosphorsaures Natron, $2(PO_4HNa_2)$ giebt als Ionen Na und $\frac{1}{2}(P_2O_5 + H_2O + 2O)$.

No.	Gehalt	Ueberführung des Na	Ueberführung des $\frac{1}{2}\left(\frac{P_2O_5}{2} + \frac{H_2O}{2} + O\right)$
I	auf 1 *gr* PO_4HNa_2 kamen 30·98 *gr* H_2O	0·475	0·525
II	„ „ „ „ 19·8 „ „	0·483	0·517

LIV. Saures phosphorsaures Kali, PO_4H_2K, zerfällt in K und $\frac{1}{2}(P_2O_5 + 2H_2O + O)$ und giebt

No.	Gehalt	Ueberführung des K	$\frac{1}{2}(P_2O_5 + 2H_2O + O)$
I	auf 1 *gr* PO_4H_2K kamen 7·59 *gr* H_2O	0·723	0·277
II	„ „ „ „ 10·306 „ „	0·734	0·266

LV. Saures phosphorsaures Natron, PO_4H_2Na, gab entsprechend die Ueberführungszahlen für

$$Na = 0{\cdot}617 \qquad \tfrac{1}{2}(P_2O_5 + H_2O + O) = 0{\cdot}383.$$

LVI. Sehr auffallende Resultate erhielt HITTORF bei den Cadmiumsalzen und einigen Zinksalzen. Das direkte Resultat der Analyse zeigte zum Beispiel für Jodcadmium in concentrirten Lösungen, dass das Cadmium nicht zur Kathode hingeführt sei, sondern scheinbar von der Kathode fortgeführt sei, so dass sich für die Ueberführung desselben negative Werthe ergaben. Es ist jedoch nach allen übrigen Erfahrungen nicht anzunehmen, dass thatsächlich beide Ionen nach der Anode wandern. Vielmehr nimmt HITTORF zur Erklärung an, und es ist diese Erklärung höchst plausibel, dass in diesen Cadmiumsalzen, wie Jodcadmium, mehrere Atome zu einem Complex zusammentreten und dass die Zerlegung in derselben Weise vor sich gehe wie bei dem Doppelsalz-Jodcadmium-Jodkalium. Man hat also nicht als Salz CdJ_2 und als dessen Ionen J und $\frac{Cd}{2}$ anzunehmen, sondern das Salz in der Lösung ist $2CdJ_2$ und dessen Ionen sind $\frac{1}{2}Cd$ und $\frac{1}{2}(CdJ_2 + J_2)$. Ein Theil des Cadmiums geht also zur Anode, ein Theil zur Kathode, und wenn ihre Wanderungsgeschwindigkeiten verschieden sind, die des Anions grösser ist, so kann es so aussehen, als ob das Cadmium auch zur Anode geführt wird.

Die direkten Beobachtungswerthe sind folgende:

Jodcadmium in Wasser gelöst:

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}Cd$	J
I	auf 1 *gr* CdJ_2 kamen 1·8313 *gr* H_2O	— 0·258	1·258
II	„ „ „ „ 3·04 „ „	— 0·192	1·192
III	„ „ „ „ 4·277 „ „	— 0·148	1·14
IV	„ „ „ „ 18·12 „ „	0·069	0·931
V	„ „ „ „ 69·60 „ „	0·358	0·642
VI	„ „ „ „ 166·74 „ „	0·387	0·613

Jodcadmium in Alkohol gelöst:

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}Cd$	J
I	auf 1 *gr* CdJ_2 kamen 1·187 *gr* Alkohol	— 1·102	2·102
II	„ „ „ „ 1·394 „ „	— 1·001	2·001
III	„ „ „ „ 1·695 „ „	— 0·909	1·909
IV	„ „ „ „ 2·190 „ „	— 0·848	1·848
V	„ „ „ „ 2·466 „ „	— 0·823	1·823
VI	„ „ „ „ 8·375 „ „	— 0·552	1·552
VII	„ „ „ „ 37·229 „ „	— 0·318	1·318

Jodcadmium in Amylalkohol gelöst:

Auf 1 *gr* CdJ_2 kamen 3·179 *gr* Amylalkohol $\frac{1}{2}Cd = -1{\cdot}3$, $J = 2{\cdot}3$.

LVII. Chlorcadmium.

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}$Cd	Cl
I	auf 1 *gr* $CdCl_2$ kamen 1·2724 *gr* H_2O	— 0·015	1·015
II	„ „ „ „ 1·2692 „ „	— 0·016	1·016
III	„ „ „ „ 1·2848 „ „	— 0·014	1·014
IV	„ „ „ „ 1·9232 „ „	0·127	0·873
V	„ „ „ „ 2·7588 „ „	0·221	0·779
VI	„ „ „ „ 3·3553 „ „	0·228	0·772
VII	„ „ „ „ 5·7611 „ „	0·256	0·744
VIII	„ „ „ „ 98·706 „ „	0·275	0·725
IX	„ „ „ „ 191·32 „ „	0·292	0·708

LVIII. Jodzink in Wasser gelöst:

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}$Zn	J
I	auf 1 *gr* ZnJ_2 kamen 0·6643 *gr* H_2O	— 0·157	1·157
II	„ „ „ „ 2·457 „ „	— 0·273	0·727
III	„ „ „ „ 112·886 „ „	— 0·325	0·675

Jodzink in Alkohol gelöst:

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}$Zn	J
I	auf 1 *gr* ZnJ_2 kamen 0·5197 *gr* Alkohol	— 1·161	2·161
II	„ „ „ „ 0·7072 „ „	— 1·008	2·008
III	„ „ „ „ 1·3535 „ „	— 0·711	1·711
III a	„ „ „ „ 1·5341 „ „	— 0·705	1·705
IV	„ „ „ „ 4·9334 „ „	— 0·254	1·254
V	„ „ „ „ 16·144 „ „	— 0·253	0·747

ILX. Chlorzink in Wasser gelöst:

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}$Zn	Cl
I	auf 1 *gr* $ZnCl_2$ kamen 2·7736 *gr* H_2O	— 0·08	1·08
II	„ „ „ „ 332·37 „ „	— 0·300	0·700

Chlorzink in Alkohol gelöst:

No.	Gehalt	Ueberführung des $\frac{1}{2}$Zn	Cl
I	auf 1 *gr* $ZnCl_2$ kamen 1·7355 *gr* Alkohol	— 0·998	1·998
II	„ „ „ „ 6·788 „ „	— 0·538	1·538

Aus diesen wichtigen Untersuchungen konnte Hittorf zunächst allgemein angeben, welche Substanzen nicht elektrolytisch leiten und welche elektrolytisch leiten, und konnte für die letzteren allgemein aussprechen, welches die wirklichen Ionen irgend einer Substanz sind. Es ergiebt sich zuerst, dass fast alle chemischen Elemente unter Umständen zur Kathode gehen können. Nicht blos die Metalle, sondern auch Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod bewegen sich in den complicirten Stoffen sehr häufig in Verbindung mit anderen Elementen zur Kathode.

Ebenso werden alle Elemente zur Anode wandern können. Für einige schwere Metalle ist dies bei den Doppelsalzen nachgewiesen und es ist nach

HITTORF nicht ausgeschlossen, dass es auch Verbindungen giebt, in denen das Kalium selbst zur Anode wandert[1].

Eine Durchmusterung aller Substanzen, welche elektrolytisch leiten und derjenigen, welche, obwohl zusammengesetzt, isoliren, führte HITTORF zu folgenden Sätzen, welchen zugleich die elektrolytischen Leiter charakterisirten und ihre Ionen feststellten.

1) Alle zusammengesetzten Körper, welche als elektrolytische Leiter auftreten, tauschen stets ihre Ionen gegenseitig aus, wenn sie im flüssigen Zustande einander berühren.

2) Nur bei denjenigen Verbindungen vermag die Elektricität diesen Austausch unter den Molekülen hervorzurufen, welche denselben auch durch die gewöhnlichen Erscheinungen der Wahlverwandtschaft gegen andere ähnlich constituirte Körper zeigen.

3) Während der Elektrolyse findet der Austausch zwischen denselben Bestandtheilen eines Elektrolyten statt, wie bei der doppelten Wahlverwandtschaft. Derselbe vermittelt die Fortpflanzung der Molekularbewegung, welche wir elektrischen Strom nennen.

HITTORF sprach auf Grund dieser Forschungen den Satz aus, dass Elektrolyte Salze im Sinne der neuen chemischen Anschauungen sind und vertheidigte diesen Satz später gegen BLEEKRODE[2].

Als Kennzeichen der Ionen eines Elektrolyten gilt also, dass diejenigen Bestandtheile desselben die Ionen sind, welche sich, bei rein chemischem Umsatz mit irgend einem anderen Körper, gegen diesen umtauschen.

Die tiefere Einsicht in diesen Zusammenhang ist durch die Arbeiten von CLAUSIUS, KOHLRAUSCH, ARRHENIUS gegeben, von denen weiter unten die Rede sein wird.

In ähnlicher Weise wie von HITTORF wurden von G. WIEDEMANN[3], WEISKE[4], BOURGOIN[5], KIRMIS[6], KUSCHEL[7] eine Reihe weiterer Elektrolyte auf ihre Ueberführungsverhältnisse untersucht.

KUSCHEL fand für einige Lithiumsalze und für einige kohlensaure Salze folgende Zahlen:

Chlorlithium.

No.	Gehalt	Ueberführung des Cl
I	auf 1 *gr* ClLi kamen 2·928 *gr* H_2O	0·773
II	„ „ „ „ 6·852 „ „	0.753
III	„ „ „ „ 12·723 „ „	0·738
IV	„ „ „ „ 28·622 „ „	0·739
V	„ „ „ „ 99·257 „ „	0·718
VI	„ „ „ „ 199·345 „ „	0·699
VII	„ „ „ „ 227·326 „ „	0·699
VIII	„ „ „ „ 502·644 „ „	0·674
IX	„ „ „ „ 587·754 „ „	0·674

[1] HITTORF, POGG. Ann. 106, pag. 561. 1859.

[2] BLEEKRODE, WIED. Ann. 3, pag. 161. 1878; HITTORF, WIED. Ann. 4, pag. 374. 1878. Einwände gegen diesen Satz s. WIEDEMANN, Elektricität, Bd. II, pag. 926 ff.

[3] G. WIEDEMANN, POGG. Ann. 99, pag. 177. 1856; 104, pag. 162. 1858.

[4] WEISKE, POGG. Ann. 103, pag. 466. 1858.

[5] BOURGOIN, Ann. chim. phys. (4) 15, pag. 18. 1868.

[6] KIRMIS, WIED. Ann. 4, pag. 503. 1878.

[7] KUSCHEL, WIED. Ann. 13, pag. 289. 1881.



Jodlithium.

No.	Gehalt	Ueberführung des J
I	auf 1 *gr* JLi kamen 2·1217 *gr* H_2O	0·719
II	„ „ „ „ 5·0121 „ „	0·712
III	„ „ „ „ 10·858 „ „	0·718
IV	„ „ „ „ 11·045 „ „	0·718
V	„ „ „ „ 22·448 „ „	0·706
VI	„ „ „ „ 100·302 „ „	0·690
VII	„ „ „ „ 198·21 „ „	0·702
VIII	„ „ „ „ 506·38 „ „	0·682

Kohlensaures Kali, K_2CO_3.

No.	Gehalt	Ueberführung des	
		$\frac{1}{2}K_2CO_3$	K
I	auf *gr* K_2CO_3 kamen 1·5373 *gr* H_2O	0·341	0·659
II	„ „ „ „ 4·0961 „ „	0·404	0·596
III	„ „ „ „ 8·9602 „ „	0·416	0·584
IV	„ „ „ „ 19·0302 „ „	0·437	0·563
V	„ „ „ „ 33·0161 „ „	0·434	0·566
VI	„ „ „ „ 97·1870 „ „	0·377	0·623
VII	„ „ „ „ 198·568 „ „	0·372	0·628
VIII	„ „ „ „ 502·750 „ „	0·302	0·698

Kohlensaures Natron, Na_2CO_3.

No.	Gehalt	Ueberführung des	
		$\frac{1}{2}K_2CO_3$	Na
I	auf 1 *gr* Na_2CO_3 kamen 6·5406 *gr* H_2O	0·530	0·470
II	„ „ „ „ 19·0948 „ „	0·548	0·452
III	„ „ „ „ 99·363 „ „	0·519	0·481
IV	„ „ „ „ 201·352 „ „	0·474	0·525

Kohlensaures Lithion, Li_2CO_3.

No.	Gehalt	Ueberführung des	
		$\frac{1}{2}K_2CO_3$	Li
I	auf 1 *gr* Li_2CO_3 kamen 119·342 *gr* H_2O	0·583	0·418
II	„ „ „ „ 200·418 „ „	0·593	0·407

Schwefelsaures Lithion, Li_2SO_4.

No.	Gehalt	Ueberführung des	
		$\frac{1}{2}SO_4$	Li
I	auf 1 *gr* Li_2SO_4 kamen 114·012 *gr* H_2O	0·649	0·351
II	„ „ „ „ 200·832 „ „	0·595	0·405

Aetzkali, KOH.

No.	Gehalt	Ueberführung des	
		K	OH
I	auf 1 *gr* KOH kamen 21·9860 *gr* H_2O	0·261	0·739
II	„ „ „ „ 93·500 „ „	0·270	0·730
III	„ „ „ „ 171·926 „ „	0·258	0·742

Aetznatron, NaOH.

No.	Gehalt	Ueberführung des Na	Ueberführung des OH
I	auf 1 *gr* NaOH kamen 23·0250 *gr* H_2O	0·173	0·827
II	„ „ „ „ 113·108 „ „	0·200	0·800
III	„ „ „ „ 230·197 „ „	0·157	0·843

Aetzlithion, LiOH.

No.	Gehalt	Ueberführung des Li	Ueberführung des OH
I	auf 1 *gr* LiOH kamen 27·892 *gr* H_2O	0·110	0·890
II	„ „ „ „ 103·436 „ „	0·137	0·863
III	„ „ „ „ 206·423 „ „	0·152	0·848

Für einige alkoholische Lösungen hat LENZ die Ueberführungszahlen bestimmt[1]). In interessanter Weise hat O. LODGE die absoluten Geschwindigkeiten der Ionen direkt zu bestimmen gesucht[2]). Er füllte zwei Gefässe, das eine mit SO_4Na_2, das andere mit $BaCl_2$ und verband sie durch eine horizontale umgebogene Röhre in passender Weise. Wo die Ionen SO_4 und Ba sich begegnen, muss sich eine Scheibe von SO_4Ba bilden, welche unlöslich ist und aus der Beobachtung dieser Stelle lässt sich die Geschwindigkeit der Ionen berechnen. Die Scheibe bildete sich 3·2 Mal weiter vom $BaCl_2$ als vom Na_2SO_4. Es berechnet sich daraus die Geschwindigkeit des $\frac{1}{2}$Ba gegen die von $\frac{1}{2}SO_4$ zu 3·5. In anderen Versuchen befand sich in dem verbindenden Rohr Essigsäure mit Silbersulfat. Es bildete sich dann SO_4Ba und AgCl. Die Geschwindigkeiten ergaben sich für

Ba 0·00012
Sr 0·00015 $\frac{cm}{sec}$
Cl, Br 0·00024

bei einer elektromotorischen Intensität $\frac{1 \text{ Volt.}}{1\ cm}$.

Ebenso wurde die Wanderungsgeschwindigkeit von Wasserstoff durch Färbung von natronhaltigem Phenolphtaleïn bestimmt u. s. w. Es ergab sich für

$$\text{H } 0{\cdot}0024 \text{ bis } 0{\cdot}0029 \ \frac{cm}{sec}.$$

C. L. WEBER[3]) versuchte die Geschwindigkeit der Ionen dadurch zu messen, dass er den Grenzwerth der Stromdichte aufsuchte, bei welchem statt der normalen Elektrolyse einer Salzlösung andere Vorgänge eintreten, wenn z. B. bei einer $CuSO_4$-Lösung das allmählich gebildete H_2SO_4 auch zersetzt wird. Die Grenze beruht darauf, dass das eine Ion z. B. SO_4 so rasch wandert, dass es bei erheblicher Stromdichte nicht mehr genügend Cu vorfindet, um wieder SO_4Cu zu bilden und daher das Wasser zersetzt. Aus der Grenzdichte lässt sich dann die Wanderungsgeschwindigkeit absolut finden. Indess stellt sich der Grenzwerth nicht scharf ein, so dass die Methode auch keine genauen Werthe liefert.

Die Ueberführungszahlen des Anions n und des Kations $(1 - n)$ ergänzen sich der Definition nach zu 1 und es ist die Ueberführungszahl eines Ions, wie

[1]) LENZ, Mem. St. Petersb. (7) 30, pag. 1. 1882.
[2]) LODGE, Rep. Brit. Ass. Birmingham 1886; Beibl. 11, pag. 466. 1887.
[3]) C. L. WEBER, OSTWALD Zeitschr. 4, pag. 182. 1889.

oben angegeben, das Verhältniss der durch einen Querschnitt gewanderten Anzahl Aequivalente des Ions zu der gleichzeitig zersetzten Anzahl der Moleküle der Elektrolyse. Bezeichnet man die Geschwindigkeit des Anions mit v, so ist die Zahl der zersetzten Moleküle gleich $u + v$ und daher ist

$$\text{die Ueberführungszahl des Anions } n = \frac{v}{u+v},$$

$$\text{die Ueberführungszahl des Kations } 1 - n = \frac{u}{u+v}.$$

Das Verhältniss der Ueberführungszahlen $\frac{1-n}{n}$ ist also gleich dem Verhältniss der Wanderungsgeschwindigkeiten

$$\frac{1-n}{n} = \frac{u}{v}.$$

Da nun das molekulare Leitungsvermögen μ eines Elektrolyten in verdünnter Lösung gleich ist

$$\mu = u + v,$$

wie auf pag. 294 angeführt ist, so kann man, wie von F. KOHLRAUSCH[1]) gezeigt wurde, aus dem Leitungsvermögen und den Ueberführungszahlen die Geschwindigkeit der Ionen selbst berechnen. Es müssen dazu, da sowohl die n wie die μ von der Concentration abhängen, beide für verdünnte Lösungen aus den Beobachtungen entnommen oder inter- resp. extrapolirt werden. Unter verdünnten Lösungen sind solche verstanden, die etwa $\frac{1}{5}$ Grammäquivalent auf 1 Liter Lösung enthalten. KOHLRAUSCH hat die Ueberführungszahlen der Anionen n für verdünnte Lösungen in eine Tabelle zusammengestellt, denen ich noch die aus den Beobachtungen von KUSCHEL zu entnehmenden beifüge.

Ueberführungszahlen n verdünnte Lösungen ($m = 0{\cdot}1 - 0{\cdot}5$).

	Cl	Br	J	CN	NO_3	$C_2H_3O_2$	$\frac{1}{2}SO_4$	$\frac{1}{2}CO_3$	OH
K	0·515	0·514	0·505	0·47	0·498	0·329	0·499	0·39	0·74
NH_4	0·510	—	—	—	—	—	—	—	—
Na	0·623	—	0·60	—	0·613	0·436	0·635	0·50	0·82
Ag	—	—	—	—	0·526	0·375	0·556	—	—
Li	0·70	—	0·70	—	—	—	0·62	0·59	0·86
H	0·19	0·19	0·25	—	0·14	—	0·195	—	—
$\frac{1}{2}$Ba	0·618	—	—	—	0·61	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$Sr	0·655	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$Ca	0·673	—	0·68	—	0·59	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$Mg	0·682	—	0·66	—	—	—	0·63	—	—
$\frac{1}{2}$Zn	0·70	—	0·68	—	—	—	0·64	—	—
-$\frac{1}{2}$Cu	—	—	—	—	0·59	—	0·645	—	—

Nach dem Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen (s. WINKELMANN Handbuch III, pag. 293) sind für verdünnte Lösungen die Grössen u und v eines jeden Ions dieselben, aus welchen Verbindungen sie auch abgeschieden sind. Wenn man daher für alle Ionen die Grössen u und v berechnet hat, so kann man für verdünnte Lösungen aller Elektrolyte die Ueberführungszahlen n und $1 - n$ jetzt theoretisch berechnen nach den Formeln

$$n = \frac{v}{u+v} \qquad 1 - n = \frac{u}{u+v}.$$

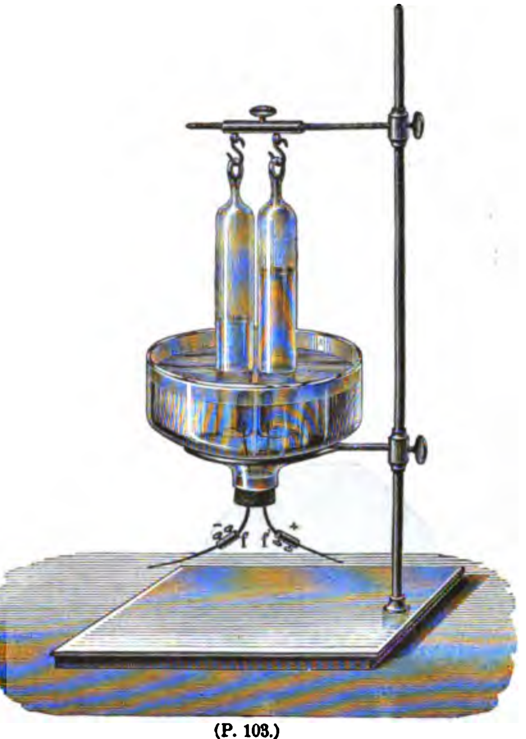
[1]) F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 6, pag. 171. 1879.

Für eine grosse Zahl Ionen sind l. c., pag. 293 ff., die Grössen u und v sowohl für verdünnte, wie für äusserst verdünnte Lösungen angegeben, so dass diese Berechnung ohne Weiteres ausführbar ist.

Die Erklärung für diese Wanderung der Ionen und damit die Erklärung der Elektrolyse selbst wird durch die Theorie von CLAUSIUS und ARRHENIUS gegeben, welche oben pag. 305 angeführt worden ist.

5) Voltameter.

Da nach dem FARADAY'schen Gesetz der Elektrolyse die Gewichtsmenge der aus einem Elektrolyten abgeschiedenen Ionen der einen und anderen Art, und daher auch das Gewicht der zersetzten Flüssigkeit der durchgegangenen Elektricitätsmenge proportional ist, so kann man durch Bestimmung des Gewichtes, sei es der Ionen, sei es der zersetzten Flüssigkeiten, und durch Bestimmung der Dauer der Elektrolyse die Stromstärke des angewendeten Stromes bestimmen, wenn dieser Strom constant ist, oder wenigstens die mittlere Stromstärke während der Elektrolyse, wenn der Strom nicht ganz constant ist. Die zu dieser Strommessung dienenden Apparate nennt man Voltameter. Je nachdem man als elektrolytische Substanz (angesäuertes) Wasser- oder Kupfervitriol oder Silbernitrat oder anderes anwendet, unterscheidet man die Voltameter als Wasservoltameter, Kupfervoltameter, Silbervoltameter u. dergl.



(P. 103.)

Die ersten Voltameter wurden von FARADAY construirt und zwar waren dies Wasservoltameter. Man kann bei den Wasservoltametern entweder das Gewicht des zersetzten Wassers (unter Wasser ist hier immer angesäuertes Wasser zu verstehen) selbst bestimmen, indem man das ganze Wasser vor der Elektrolyse und nach der Elektrolyse wägt. Die entstehenden Produkte, Wasserstoff und Sauerstoff (durch sekundäre Processe erzeugt) gehen in die Luft, werden also nicht mitgewogen. Gewöhnlich aber bestimmt man die Menge des abgeschiedenen Wasserstoffs allein oder die des gesammten erzeugten Knallgases, indem man das Gewicht dieser Gase aus ihren Volumen bei bekanntem Drucke und bei bekannter Temperatur berechnet. Ein zur getrennten Auffangung der beiden Gase bestimmter Apparat ist in Fig. 103, ein zur Gewinnung des Knallgases bestimmter Apparat in Fig. 104 abgebildet, in welchem das Knall-



(P. 104.)

gas durch das gebogene Rohr in ein getheiltes Messrohr geführt worden. Bestimmt man das Volumen des in gewisser Zeit abgeschiedenen Knallgases, den Barometerstand, die Temperatur und die Höhe der Wassersäule, welche noch im Messrohr bleibt, so findet man das Gewicht des abgeschiedenen Knallgases in bekannter Weise. Ist nämlich b der beobachtete Barometerstand, h die in Millimeter Quecksilber ausgedrückte Höhe des Wassers resp. Quecksilbers im Messrohr, so ist der Druck, unter dem das Gas steht, $p = b - h$.

Ist das abgelesene Volumen des Knallgases v, das auf 0° und 760 *mm* reducirte Volumen v_0, so ist

$$v_0 = \frac{v}{1 + 0{\cdot}00367\,t}\,\frac{p}{760}\,.$$

Aus diesem Volumen kann man die Menge des zersetzten Wassers finden, da die Dichtigkeit des Knallgases bei 0° und 760 *mm* $s = 0{\cdot}0005360$ ist. Es ist also das Gewicht G des zersetzten Wassers in *mgr*

$$G = \frac{0{\cdot}0005360}{1 + 0{\cdot}00367\,t}\,\frac{p}{760}\,v\,cm.$$

Es sind jedoch bei dem Knallgasvoltameter einige Fehlerquellen vorhanden. Es kann nämlich von der Flüssigkeit etwas Gas absorbirt werden, ferner bilden sich durch sekundäre Processe Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, Ueberschwefelsäure (s. Specielle Elektrolyse), durch welche die aufgefangene Menge Knallgas zu klein erscheint, was namentlich bei geringen Stromstärken zu erheblichen Fehlern Anlass giebt. Für schwache Ströme misst man daher zweckmässig nur das Volumen des Wasserstoffs, welches genauer ist, da der Wasserstoff ausser durch Absorption nicht verringert wird. Durch Multiplikation des gemessenen Volumens mit $\frac{3}{2}$ erhält man das Volumen Knallgas, das dieser Stromstärke entspricht.



(P. 105.)

Die Stromstärke 1 Ampère zersetzt in 1 Sekunde 0·0933 *mgr* Wasser oder scheidet in 1 *sec* 0·1740 *ccm* Knallgas von 0° und 760 *mm* aus. Die elektromagnetische Stromeinheit, die 10mal so gross ist, zersetzt die 10fache Menge Wasser resp. scheidet die 10fache Menge Knallgas ab.

Ein Knallgasvoltameter, das Ströme zwischen 0·001 und 0·5 Ampère bis auf 0·5 % genau zu bestimmen gestattet, beschreibt MINET[1]).

Für starke Ströme hat F. KOHLRAUSCH eine bequeme Form des Wasservoltameters angegeben[2]). Dasselbe ist in Fig. 105 abgebildet. Es dient für Ströme bis zu 5—10 Ampère.

Das Kupfervoltameter dient zur Bestimmung der Stromstärke aus dem Gewicht des aus concentrirter Kupfervitriollösung abgeschiedenen Kupfers. Der Kupferniederschlag wird gewöhnlich auf einer Platinkathode erzeugt, während die Anode aus einem Kupferblech besteht. Nach Versuchen von HAMMERL[3])

---

1) MINET, Lum. él. 22, pag. 50. 1881.

2) F. KOHLRAUSCH, El. Zeitschrift 6, pag. 190. 1885.

3) HAMMERL, Wien. Ber. (2) 88, pag. 278. 1883.



darf man pro Quadratdecimeter Kathodenfläche höchstens 7 Ampère anwenden, um gute Resultate zu erhalten[1]). Eine zweckmässige Form des Kupfervoltameters für stärkere Ströme, wie es von HARTMANN und BRAUN construirt wird, ist in Fig. 106 gezeichnet.



(P. 106.)

Die Stromstärke 1 Ampère scheidet in 1 Sekunde 0·3281 *mgr* Kupfer aus.

Das Silbervoltameter, welches von POGGENDORF zuerst eingeführt wurde, giebt die genauesten Resultate. In der gewöhnlich gebrauchten Form besteht es aus einer Platinschale als Kathode, welche mit salpetersaurem Silber gefüllt ist, in welche ein Silberstab oder wie in Fig. 107, ein Silberconus eintaucht. Dieser wird während des Stromdurchganges aufgelöst. Damit keine Silbertheilchen von ihm auf den Boden der Platinschale fallen, wird er in eine Thonzelle gestellt, oder mit Zeug oder Fliesspapier umgeben. Die Platinschale wird vor und nach der Elektrolyse gewogen. Das Silbervoltameter giebt die genauesten Resultate[2]).

Nach dem Committee des Board of Trades sind die besten Dimensionen und Stromverhältnisse für ein Silbervoltameter die folgenden[3]):

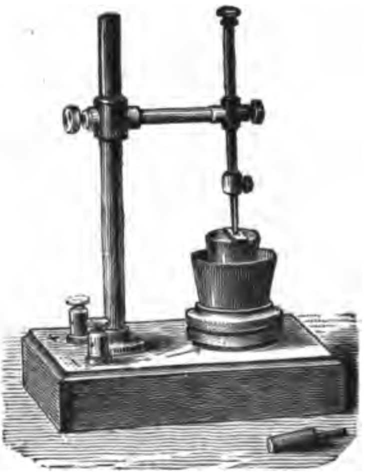
1) Kathodentigel aus Platin. Durchmesser $\geqq$ 10 *cm*, Höhe 4—5 *cm*.

2) Anode, chemich reines Silber, mit Fliesspapier umwickelt, 2—3 *mm* dick, Fläche 30 *cm*.

3) Flüssigkeit 15 *gr* reines Silbernitrat auf 85 *gr* Wasser.

4) Gesammtwiderstand der Schliessung $\geqq$ 10 Ohm (Elektromotorische Kraft?).

5) Reinigung des Niederschlages durch Wasser und Alkohol, Trocknung bei 160° im Luftbad.



(P. 107.)

Die Stromstärke 1 Ampère scheidet in 1 Sekunde 1·118 *mgr* Silber ab.

Andere Substanzen als die erwähnten werden nicht zu wissenschaftlichen Stromstärke-

---

1) Weitere Litteratur: MASCART, J. dè Phys. (2) 1; GRAY, Phil. Mag. (5) 22, pag. 389. 1886; 25, pag. 179. 1888; SHAW, Rep. Brit. Ass. 1886, pag. 318; PAGLIANI, Atti Ist. Ven. (6) 5, pag. 1. 1887; RYAN, Lum. él. 34, pag. 330. 1889; VANNI, WIED. Ann. 44, pag. 214. 1891.

2) s. eine Studie über das Silbervoltameter GRAY, Phil. Mag. (5) 22, pag. 388. 1886; SHAW, Rep. Brit. Ass. 1886, pag. 318.

3) Electrician 27, pag. 325. 1891; Beibl. 15, pag. 658. 1891.

messungen verwendet. Für technische Messungen hat EDISON auch die Zinkabscheidung aus Zinkvitriol benützt.

5) Die elektrochemischen Aequivalente.

Die von der Einheit der Stromstärke in 1 Sekunde abgeschiedene Gewichtsmenge eines Ions nennt man das elektrochemische Aequivalent des betreffenden Ions. Die elektrochemischen Aequivalente verschiedener Ionen stehen nach dem FARADAY'schen Gesetz im Verhältniss ihrer chemischen Aequivalentgewichte. Wenn man also für ein Ion das elektrochemische Aequivalent bestimmt hat, so kennt man es für alle. Man bezeichnet auch als elektrochemisches Aequivalent einer Verbindung (nicht eines Ions) diejenige Gewichtsmenge der Verbindung, welche durch die Stromstärke 1 in 1 Sekunde zersetzt wird und spricht so von dem elektrochemischen Aequivalent des Wassers (einer Verbindung), wie von dem des Silbers (eines Ions). Auch die elektrochemischen Aequivalente von Verbindungen stehen mit einander und mit denen der Ionen im Verhältniss ihrer chemischen Aequivalentgewichte. Das elektrochemische Aequivalent einer Verbindung ist die Summe der elektrochemischen Aequivalente seiner Ionen. Als Einheit der Stromstärke wird jetzt wissenschaftlich allgemein die Stromstärke $\left(\frac{cm^{\frac{1}{2}}g^{\frac{1}{2}}}{sec}\right)$ genommen, praktisch die 10mal kleinere Stromstärke 1 Ampère. Frühere Versuche zur Bestimmung des elektrochemischen Aequivalentes des Wassers wurden angestellt von W. WEBER[1]), BUNSEN[2]), CASSELMANN[3]), JOULE[4]), F. KOHLRAUSCH[5]). In neuerer Zeit wurde gewöhnlich das Silbervoltameter für diese Messungen benützt und direkt also das elektrochemische Aequivalent des Silbers bestimmt. Nach den Versuchen von MASCART[6]) sind die genauesten und, trotz ganz verschiedener Methoden mit einander vorzüglich übereinstimmenden, die von RAYLEIGH und Mrs. SIDGWICK[7]) einerseits und die von F. und W. KOHLRAUSCH[8]) andererseits. Es fanden als elektrochemisches Aequivalent des Silbers (für 1 Ampère)

RAYLEIGH und SIDGWICK 1·1179 *mgr*,
F. und W. KOHLRAUSCH 1·1183 *mgr*,

welche also bis auf 0·04$\frac{0}{0}$ übereinstimmen.

Nachdem dieser Werth bekannt ist, findet man das elektrochemische Aequivalent jeder anderen einfachen oder zusammengesetzten Substanz, indem man ihn mit dem Verhältniss des Aequivalentsgewichtes dieser Substanz zu der des Silbers multiplicirt. Da letzteres gleich 107·66 ist, so findet man das elektrochemische Aequivalent jeder Substanz durch Multiplikation ihres chemischen Aequivalentes (bezogen auf $H = 1$) mit der Zahl 0·01039, also rund mit $\frac{1}{100}$. Die Aequivalentgewichte der einzelnen Elemente sind nach den neuesten Bestimmungen in folgender Tabelle zusammengestellt, welche aus WIEDEMANN's Elektricität, Bd. IV, 2, pag. 1290 entnommen ist.

---

[1]) W. WEBER, Resultate des magnet. Vereins 1840, pag. 91.
[2]) BUNSEN, s. Ann. chim. phys. (3) 8, pag. 33. 1848.
[3]) CASSELMANN, die Kohlenzinkkette, Marburg 1843, pag. 70.
[4]) JOULE, Phil. Mag. (4) 2, pag. 442. 1851.
[5]) F. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. 149, pag. 170, 118, 1873.
[6]) MASCART, J. de phys. (2) 1, pag. 109. 1882; 2, pag. 283. 1889.
[7]) RAYLEIGH und Mrs. SIDGWICK, Phil. Trans. 2, pag. 411. 1884.
[8]) F. und W. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 27, pag. 1. 1886.

Tabelle der Atomgewichte und Aequivalentgewichte.

Namen	Atom-gewicht	Aequivalent-gewicht	Bemerkungen
Aluminium .	27·04	9·01	
Antimon . .	119·6	39·89 od. 23·92	Ersteres bei $SbCl_3$, letzteres bei $SbCl_5$ u. ähnl. Verbdg.
Arsen . . .	74·9	24·97 od. 14·98	Ersteres bei As_2O_3, letzteres bei As_2O_5 u. ähnl. Verbdg.
Barium . .	136·86	68·43	
Beryllium .	9·08	4·54	
Blei . . .	206·39	103·20	
Bor . . .	10·9	3·63	
Brom . . .	76·76	76·76	
Cadmium .	111·70	55·85	
Cäsium . .	132·7	132·7	
Calcium . .	39·91	19·95	
Cer . . .	141·2	47·1 od. 35·4	Ersteres bei CrO_2, letzteres bei CO_2 u. ähnl. Verbindg.
Chlor . . .	35·37	35·37	
Chrom . .	52·45	26·22 od. 17·48	Ersterer bei C_2O, letzteres bei Cr_2O_3 od. ähnl. Verbdg.
Didym . .	145·00	48·33	
Eisen . . .	55·88	27·94 od. 18·63	Ersterer bei FeO, letzteres bei Fe_2O_3o d. ähnl. Verbdg
Fluor . . .	19·06	19·06	
Gallium . .	69·9	23·3	
Gold . . .	196·2	65·40	
Indium . .	113·4	56·70	
Iridium . .	192·5	48·12	
Jod . . .	126·54	126·54	
Kalium . .	39·03	39·03	
Kobalt . .	58·6	29·3 od. 19·53	Ersteres bei $CoCl_2$, letzteres bei Co_2O_3 u. ähnl. Verbdg.
Kohlenstoff .	11·97	2·99	
Kupfer . .	63·18	31·59	
Lanthan . .	138·5	46·17	
Lithium . .	7·01	7·01	
Magnesium .	23·94	11·97	
Mangan . .	54·8	27·4 od. 18·3	Ersteres bei $MnCl_2$, letzteres bei Mn_2O_3 od. ähnl. Verbdg.
Molybdän .	95·9	47·95 od. 16·0	Ersteres in $MoCl_2$, letzteres in $MoCl_6$.
Natrium . .	22·995	22·995	
Nickel . .	58·6	29·3 od. 19·53	Ersteres in $NiCl_2$, letzteres in Ni_2O_3 od. ähnl. Verbdg.
Osmium . .	195·00	48·75	
Palladium .	106·2	26·55	
Phosphor .	30·96	10·32 od. 6·19	Ersteres in PCl_3, letzteres in PCl_5 od. ähnl. Verbindg.
Platin . . .	194·3	48·57	
Quecksilber .	199·8	199·8 od· 99·9	Ersteres in $HgCl$, letzteres in $HgCl_2$ od. ähnl. Verbdg
Rhodium . .	104·1	34·7	
Rubidium .	85·2	85·2	
Ruthenium .	103·5	25·87	
Sauerstoff .	15·96	7·98	
Skandium .	43·97	14·66	
Schwefel . .	31·98	15·99	
Selen . . .	78·87	39·43	
Silber . . .	107·66	107·66	
Silicium . .	28·00	7·00	
Stickstoft . .	14·1	4·67	
Strontium .	87·3	43·65	
Tantal . .	182·00	36·4	

Namen	Atom-gewicht	Aequivalent-gewicht	Bemerkungen
Tellur . . .	127·7	63·85	
Thallium . .	203·7	203·7	
Thorium . .	231·96	57·99	
Titan . . .	50·25	12·56	
Uran . . .	239·8	59·85	
Vanadium .	51·1	10·22	
Wasserstoff .	1·00	1·00	
Wismuth .	207·5	69·2 od· 41·5	Ersteres in $BiCl_3$, letzteres in Bi_2O_5 od. ähnl. Verbdg.
Wolfram . .	183·6	91·8 od. 30·6	Ersteres in $WoCl_2$, letzteres in $WoCl_6$ od. ähnl. Verbdg.
Ytterbium .	172·6	57·53	
Yttrium . .	89·6	29·87	
Zink . . .	64·88	32·44	
Zinn . . .	117·35	58·67 od· 29·34	Ersteres in $SnCl_2$, letzteres in $SnCl_4$.
Zirkonium .	90·4	22·60	

Da die Leitung des Stromes in einem Elektrolyten nur elektrolytisch, also mit Bewegung der ponderablen Materie vor sich geht und da andererseits der Strom die elektrolytischen Leiter derart zersetzt, dass stets ein Aequivalent des Kations zur Kathode wie ein Aequivalent des Anions zur Anode geht und dass die Zahl der ausgeschiedenen Ionen der Stromstärke proportional ist, so folgt, dass die Leitung des Stromes in Elektrolyten folgendermaassen erklärt werden kann. Jedes Molekül der zusammengesetzten Flüssigkeit besteht aus 2 Ionen (Theilmolekülen), welche selbst elektrisch geladen sind und zwar so, dass jedes Ion (jedes elektrochemische Aequivalent) dieselbe Elektricitätsmenge aber beide von entgegengesetzten Vorzeichen enthält, das Kation positive, das Anion negative. Das ganze Molekül ist daher nach aussen hin unelektrisch, und es ist dabei durchaus nicht nöthig anzunehmen, dass ein Gesammtmolekül die beiden Theilmoleküle verbunden enthält, vielmehr können die beiden Theilmoleküle auch getrennt sein, aber so, dass in jedem messbaren Raum innerhalb der Flüssigkeit, gleichviel positive wie negative Theilmoleküle vorhanden sind.[1]) Die Wirkung der elektromotorischen Kraft besteht darin, dass unter ihrem Einfluss durch ein Flächenstück innerhalb der Flüssigkeit zwischen den Elektroden mehr positive Theilmoleküle in positiver als in negativer Richtung hindurchgehen, und zugleich mehr negative in negativer als in positiver Richtung. Da zwei in entgegengesetzter Richtung stattfindende Durchgänge von Theilmolekülen derselben Art sich in Bezug auf ihre Wirkung aufheben, so ist das Resultat, dass eine gewisse Zahl positiver Ionen in positiver, und eine gewisse Zahl negativer Ionen in negativer Richtung durch jedes Flächenstück hindurchgeht und diese entgegengesetzte Bewegung der Theilmoleküle entgegengesetzter Art mit ihren entgegengesetzten Elektricitätsmengen bildet den galvanischen Strom durch den Elektrolyten. Nach den angeführten Messungen von KOHLRAUSCH scheidet die Stromstärke 1 (in elektromagnetischen C.-G.-S-System) in 1 *sec* die Silbermenge 0·011183 *gr* aus. Dieser ist also das elektrochemische Aequivalent des Silbers im C.-G.-S-System. Mit dieser Silbermenge wandert die positive Einheit der Elektricität (im elektromagnetischen Maass). Von irgend einem andern Ion können wir das entsprechende, mit der Elektricitätsmenge 1 wandernde Gewicht finden, in-

[1]) CLAUSIUS, POGG. Ann. 101, pag. 345. 1857.

dem wir diese Zahl durch das Aequivalentgewicht des Silbers Ag = 107·66 dividiren und mit dem Aequivalentgewicht des betreffenden Ions (H = 1) multipliciren. Ist dieses Aequivalentgewicht = A, so ist die mit der Einheit der Elektricitätsmenge wandernde Gewichtsmenge

$$\frac{0·011183}{S} A = \frac{0·011183}{107·66} A = 0·0001039\, A\, gr.$$

Für Wasserstoff ist diese Gewichtsmenge also = 0·0001039 *gr*. Da in 1 *gr* Wasserstoff die Zahl der Moleküle nach der Gastheorie angenähert $N = 14·10^{22}$ ist und die Zahl der Atome doppelt so gross ist, so wandert mit jedem Wasserstoffatom und ebenso auch mit jedem andern Atom eines Ions der Elektricitätsmenge

$$\frac{1}{0·0001039·28·10^{22}} = \frac{1}{29}\cdot 10^{-18}\left(cm^{\frac{3}{2}} g^{\frac{1}{2}}\right) = \frac{1}{29}\cdot 10^{-17}\ \text{Coulomb}$$ [1]).

Es sieht also so aus, als ob die Elektricität in diskrete Theile getheilt ist, welche mit den Atomen der Körper verbunden sind.[2])

6) Elektrolyse gemischter Lösungen. Die sekundären Vorgänge und andere Begleiterscheinungen bei der Elektrolyse.

In gemischten Lösungen, d. h. in Lösungen, welche zwei oder mehr Elektrolyte aufgelöst enthalten, vertheilt sich der Strom auf diese Elektrolyte im Verhältniss ihrer Leitungsfähigkeiten und scheidet also von jedem Ionen im Verhältniss der durch sie hindurchgegangenen Elektricitätsmengen ab.[3]) Dabei können die metallischen Ionen, z. B. bei Kupfer- und Zinksalzen, einen Niederschlag von Messing bilden.[4])

Die sekundären Vorgänge, die durch die Ionen erzeugt werden, sind je nach der Natur der Ionen, der Elektroden und der Lösung verschieden. In der »Speciellen Elektrolyse« werden diese in den einzelnen Fällen angegeben werden. Im Allgemeinen lassen sich folgende Hauptfälle unterscheiden.

1) Der negative Bestandtheil der elektrolysirten Substanz, der an der positiven Elektrode, der Anode, auftritt, ist gewöhnlich besonders reactionsfähig auf das Metall der Elektroden (z. B. SO_4, Cl etc.) und verbindet sich daher häufig mit diesen.
2) Da an der Anode häufig auch Sauerstoff und zwar in aktivem Zustande auftritt, so oxydirt er oft die in der Lösung enthaltenen Substanzen.
3) Das an der Kathode abgeschiedene Metall zersetzt häufig das Wasser.
4) In manchen Fällen verbindet sich das Kation mit dem in Lösung befindlichen Salz zu einer andern Verbindung.
5) Zuweilen wirkt das Kation auf Salz und Wasser zugleich.

Sehr viele sekundäre Processe treten namentlich ein, wenn verschiedene Lösungen hinter einander geschaltet werden und durch den Strom ihre

---

[1]) s. Budde, Wied. Ann. 25, pag. 562. 1885.

[2]) v. Helmholtz, Vorträge u. Reden, Bd. II.

[3]) Hittorf, Pogg. Ann. 103, pag. 48. 1858; Buff, Ann. Chem. Pharm. 105, pag. 156. 1858.

[4]) Literatur: Gahn Gilb., Ann. 84, pag. 235. 1803; Becquerel, Compt. rend. 10, pag. 671. 840; Jacobi, Pogg. Ann. 62, pag. 230. 1844; Magnus, Pogg. Ann. 162, pag. 23. 1857; Poggendorff, Pogg. Ann. 75, pag. 350. 1848; Warburg, Pogg. Ann. 135, pag. 118. 1868; Smee, Phil. Mag. (2) 25, pag. 437. 1844; Lehmann, Ostwald's Zeitschr. 4, pag. 525. 1889; Houllevigne, Compt. rend. 110, pag. 637. 1890.

Ionen zum Theil an den Elektroden, zum Theil an den Grenzflächen der verschiedenen Flüssigkeiten ausscheiden.[1])

Eigenthümliche elektrolytische Erscheinungen werden beobachtet, wenn der Strom durch eine Lösung geht, die zum Theil in capillaren Rissen oder Sprüngen enthalten ist. Dann scheiden sich nämlich die Ionen an den Enden des capillaren Risses aus.[2])

Davon verschieden sind andere, ähnliche Erscheinungen, welche BRAUN als elektrostenolytische bezeichnet und vielfach untersucht hat. Es muss in Bezug auf diese auf die Originalarbeiten verwiesen werden[3]).

B. Specielle Elektrolyse.

Im Folgenden sollen kurz die speciellen Resultate angegeben werden, welche bei der Elektrolyse verschiedener Substanzen gefunden wurden, wobei die sekundären, rein chemischen Vorgänge eine Hauptrolle spielen. Die Literatur ist bis zum Jahre 1883 vollständig in WIEDEMANN's Elektricität II, zusammengestellt und systematisch verarbeitet, aus welchem Werke die meisten Angaben bis zum Jahre 1883 entnommen sind. Der ganze sehr umfangreiche Stoff ist in 3 Abschnitten behandelt.

I. Specielle Elektrolyse sehr verdünnter Lösungen von Salzen und Säuren (kurz Elektrolyse des Wassers genannt.)

II. Specielle Elektrolyse geschmolzener und gelöster Körper. Die Resultate sind hierbei nach der Reihenfolge der Elemente und zwar hauptsächlich der Metalle angegeben, wobei sowohl die specielle Eigenthümlichkeit bei der Elektrolyse eines Salzes mit diesem Metall, als auch die etwaigen speciellen Eigenthümlichkeiten von Elektroden aus diesem Metall unter dem betreffenden Stichwort stehen.

III. Specielle Elektrolyse organischer Verbindungen. Für diese ist nur die Literatur bis zur neuesten Zeit zusammengestellt, da der Gegenstand überwiegend chemisches Interesse besitzt.

I. Specielle Elektrolyse sehr verdünnter Lösungen von Salzen und Säuren in Wasser (Elektrolyse des Wassers).

Da reines Wasser den Strom nicht leitet, so ist es selbst nicht elektrolysirbar. Die Leitungsfähigkeit des gewöhnlichen Wassers und selbst des sorgfältig gereinigten beruht darauf, dass es Spuren von Salzen und Säuren aufgelöst enthält, was man daraus schliesst, dass eben das Wasser um so schlechter leitet, je sorgfältiger man es von diesen Spuren aufgelösten Stoffes befreit hat. Gewöhnliches Wasser und ebenso absichtlich etwas angesäuertes Wasser leitet elektrolytisch und es treten an den Elektroden Wasserstoff und Sauerstoff auf, woraus lange geschlossen wurde, dass das Wasser eben selbst durch den Strom zersetzt wird. Diese Zersetzung des Wassers geschieht aber nur sekundär durch die Ionen der gelösten Körper. Nach dem FARADAY'schen Gesetz müssen auch die sekundären Produkte der Elektrolyse, also die Gewichtsmengen des Sauerstoffs und Wasserstoffs im Verhältniss ihrer Aequivalentgewichte stehen, also sich wie 8:1 verhalten, d. h. es muss dem Volumen nach doppelt so viel Wasserstoff

---

[1]) Literatur, s. WIEDEMANN, Elektr. II, pag. 597—606; GUBKIN, WIED. Ann. 57, pag. 114 1887; WARREN, Chem. News 57, pag. 184. 1888.

[2]) BECQUEREL, Mem. de l'Academic des sciences 32, pag. 765. 1854; 36, pag. 191. 1876. OSTWALD, OSTW. Zeitschr. 6, pag. 75. 1890.

[3]) BRAUN, WIED. Ann. 42, pag. 450. 1891; 44, pag. 473. 1891.

abgeschieden werden wie Sauerstoff. Indess treten ausser dieser sekundären Wirkung, der Bildung von H_2 und O, auch noch andere, weitere sekundäre Wirkungen auf, so dass thatsächlich die zu beobachtenden Volumina der beiden Gase gewöhnlich nicht genau im Verhältniss von 2:1 stehen.

Die hauptsächlichsten Erscheinungen, durch welche die Elektrolyse des Wassers beeinflusst wird, sind folgende:

1) Absorption der auftretenden Gase durch das Wasser.[1])

2) Absorption des Wasserstoffs durch die Elektroden.

Platinelektroden absorbiren den Wasserstoff, namentlich wenn sie platinirt sind. Der Wasserstoff kann dabei sogar durch die Platinplatte hindurchgehen und auf ihrer anderen Seite zum Vorschein kommen.[2])

Palladiumelektroden absorbiren den Wasserstoff sehr stark und lassen ihn auch hindurchwandern.[3])

Nickel, Eisen, Kobalt, Zinn zeigen in manchen Fällen ebenfalls Absorption des Wasserstoffs.[4])

3) Bildung von Ozon im abgeschiedenen Sauerstoff. Doch beträgt die Ozonmenge höchstens 2§.[5])

4) Bildung von Wasserstoffsuperoxyd.[6])

5) Bildung von Ueberschwefelsäure, S_2O_7[7]). Diese bewirkt haupsächlich eine Verringerung des Sauerstoffvolumens an der Anode.

6) Bei lufthaltigem Wasser kann der Stickstoff derselben mit dem Anion Salpetersäure, mit dem Kation Ammoniak bilden.

Auch die Elektroden werden durch die entwickelten Ionen zum Theil angegriffen.

Zunächst greift der Sauerstoff an der positiven Elektrode, der ozonisirt ist, das Anodenmetall an, wenn es oxydirbar ist, und es bilden sich Superoxyde, so bei Silber, Blei, Palladium. Bei Osmium bildet sich Osmiumsäure, OsO_4, bei Thallium Thalliumtrioxyd, bei Aluminium ein Suboxyd,[8]) bei Gold Goldhydroxyd,[9]) bei Kupfer bildet sich Kupferoxyd.

---

[1]) BUNSEN, Ann. Chem. Pharm. 93, pag. 15. 1855.

[2]) CROVA, Mondes 5, pag. 210. 1864; ROOT, POGG. Ann. 159, pag. 416. 1876; v. HELMHOLTZ ibid.

[3]) POGGENDORFF, POGG. Ann. 136, pag. 483. 1869; RAOULT, Comp. rend. 69, pag. 326; 1869; BEETZ, WIED. Ann. 5, pag. 17. 4878.

[4]) RAOULT, Compt. rend. 69, pag. 826. 1869; HUGHES, Beibl. 4, pag. 676. 1880; BÖTTGER, POGG. Ann. Jubelband, pag. 150. 1874; BELLATI und LUSSANA, Atti Ist. Ven. (6) 6, pag. 1567. 1883.

[5]) MEIDINGER, Ann. Chem. Pharm. 88, pag. 64. 1853; SORET, POGG. Ann. 92, pag. 304. 1854; 118, pag. 623. 1863; BAUMERT, POGG. Ann. 89, pag. 43. 1853; Mc. LEO, Journ. Chem. soc. 285, pag. 591. 1886.

[6]) MEIDINGER, Ann. Chem. Pharm. 88, pag. 64. 1853; HOFMANN, POGG. Ann. 132, pag. 607. 1817; DUTER, Compt. rend. 104, pag. 354. 1887; RICHARZ, WIED. Ann. 24, pag. 183. 1884; 31, pag. 912. 1887; TRAUBE, Chem. Ber. 20, pag. 3345. 1887; RICHARZ, Chem. Ber. 21, pag. 1616, 1675, 1682. 1888; KURILOW, Journ. russ. phys. Ges. 23 II, pag. 235. 1869; Beibl. 15, pag. 658. 1891.

[7]) BERTHELOT, Compt. rend. 90, pag. 269. 1880; RICHARZ, WIED. Ann. 24, pag. 183. 1884; 31, pag. 912. 1857.

[8]) WÖHLER, Ann. Chem Pharm. 146, pag. 263. 1868; RUNDSPADEN, ebenda 151, pag. 306. 1870; WERNICKE, POGG. Ann. 141, pag. 114. 1870; POGGENDORFF, POGG. Ann. 54, pag. 358. 1841.

[9]) GROTTHUS, Ann. chim. phys. 58, pag. 60. 1806; SCHIEL, POGG. Ann. 159, pag. 493 1876; BERTHELOT, Compt. rend. 89. pag. 683. 1879.

Auch der Wasserstoff verbindet sich zuweilen mit den Elektroden, nämlich bei Antimon und Tellur, wo er Antimonwasserstoff und Tellurwasserstoff bildet.[1]) Andere Metalle absorbiren den Wasserstoff und disaggregiren sich dadurch.[2])

Bei Quecksilberelektroden treten durch die sich ablagernden Gase Formänderungen und Bewegungserscheinungen auf. Bei Wasserstoffablagerung zieht sich ein Quecksilbertropfen zusammen, bei Sauerstoffablagerung breitet er sich aus. Ebenso steigt Quecksilber in einer capillaren Röhre auf, wenn er oxydirt wirkt, sinkt tiefer, wenn es mit Wasserstoff beladen wird. Diese Erscheinungen beruhen auf der verschiedenen Capillarspannung oxydirten und reinen Quecksilbers einerseits und des Quecksilbers gegen Wasser oder Wasserstoff andererseits. Die Erscheinungen sind vielfach untersucht[3]) und gaben Anlass zur Construction der Capillarelektrometer und der elektrocapillaren Kraftmaschine von LIPPMANN.[4])

Die Elektrolyse durch Wechselströme giebt Knallgas, aber mit weniger Sauerstoff (bis zu $\frac{1}{3}$)[5]). Die Erscheinungen dabei sind hauptsächlich von DRECHSEL und MENGARINI untersucht.[6])

II. Specielle Elektrolyse geschmolzener wie gelöster Körper.

Aluminium.

Aluminiumchlorid geschmolzen giebt metallisches Aluminium.[7])

Aluminiumchlorid mit Chlornatrium geschmolzen giebt an einer Kathode aus Platin Aluminium und Kochsalz. An einer Anode aus Kohle Chlor und Dämpfe von Chloraluminium.[8])

Aluminiumchlorid in wässriger Lösung giebt an der Kathode Aluminiumoxyd und Wasserstoff, an der Anode Chlor, resp. bei dünnen Lösungen ClH und O.[9]) Gemischt mit Chlorammonium giebt es an der Kathode einen zusammenhängenden Absatz von Aluminium.[10])

Cyanverbindungen des Aluminiums geben Aluminium an der Kathode.[11])

---

1) MAGNUS, POGG. Ann. 17, pag. 521. 1829; RITTER, Münchener Denkschr. 1808, pag. 210; DAVY, Phil. Trans. 1810, pag. 27.

2) BRUGNATELLI, Journ. de phys. 62, pag. 309. 1806; POGGENDORFF, POGG. Ann. 61, pag. 605. 1844; DE LA RIVE, Compt. rend. 4, pag. 835. 1837; DRECHSEL, KOLBE's Journal 29, pag. 229. 1884; DEBRAY und PECHARD, Compt. rend. 105, pag. 27. 1887; SCHULLER, Beibl. 11, pag. 55. 1887; DUTER, Compt. rend. 109, pag. 108. 1889.

3) HENRY, GILB. Ann. 6, pag. 370. 1800; GERBOIN, GILB. Ann. 11, pag. 340. 1801; HELLWIG, GILB. Ann. 32, pag. 289. 1809; ERMANN, GILB. Ann. 32, pag. 261. 1809; PAALZOW, POGG. Ann. 104, pag. 419. 1858; SABINE, Phil. Mag. (5) 2, pag. 481. 1876; QUINCKE, POGG. Ann. 139, pag. 70. 1870; 153, pag. 192. 1874; GORE, Phil. Mag. (4) 19, pag. 149. 1860; GRAETZ, Beibl. 3, pag. 1879.

4) LIPPMANN, POGG. Ann. 149, pag. 546. 1873; s. Elektroskope u. Elektrometer.

5) DRECHSEL, Journ. d. prakt. Chem. N. F. 38, pag. 76. 1888; MANEUVRIER u. CHAPPUIS, Compt. rend. 106, pag. 1719. 1888; AYRTON u. PERRY, Lum. él. 29, pag. 101. 1888; MANEUVRIER u. CHAPPUIS, Compt. rend. 197, pag. 92. 1888; DRECHSEL, Journ. prakt. Chem. N. F. 38, pag. 76. 1888.

6) MENGARINI, Mem. Ac. Lincei 286, pag. 1. 1889.

7) BUNSEN, POGG. Ann. 92, pag. 648. 1854.

8) DEVILLE, Ann. chim. phys. (3) 43, pag. 29. 1855; HITTORF, POGG. Ann. 106, pag. 571. 1859; WIED. Ann. 4, pag. 403. 1878.

9) HITTORFF, POGG. Ann. 103, pag. 48. 1853.

10) BERTRAND, Compt. rend. 83, pag. 854. 1876; WIELAND, Chem. Ber. 17, pag. 1611. 1884; GORE, Proc. Birmingh. Soc. 5 (2), 371. 1886.

11) BURGHARDT u. TWINING, Lum. él. 26, pag. 434. 1887.



Aluminiumelektroden. Eine Aluminiumanode löst sich in einer elektrolysirten Lösung von Kochsalz auf unter Wasserstoffentwickelung. Es bildet sich Chloraluminium, das sich löst. In verdünnter Lösung scheidet sich ein grauer Niederschlag ab.[1]) In verdünnter Schwefelsäure bildet sich an der Anode eine schlecht leitende Schicht von Aluminiumsuboxyd.[2]) Ist das Aluminium kieselhaltig, so ist der an der Anode auftretende Wasserstoff mit Siliciumwasserstoff gemengt, welcher sich selbst entzündet.[3])

Wechselströme, durch ein Voltameter mit Aluminiumelektroden gesendet, geben an beiden Elektroden Wasserstoff. Die Stromstärke ist fast Null wegen der Bildung des Superoxyds.[4])

Ammonium (hypothetisch).

Salmiak in wässriger Lösung giebt an der Kathode NH_4OH und H. An der Anode wirkt, wenn die Lösung concentrirt und 30° warm ist, das entstehende Cl auf das Salz und bildet Stickstoff und Chlorstickstoff, welcher explodiren kann.[5])

Salmiak, in concentrirter Lösung mit sehr dichten Strömen an einer Quecksilberkathode elektrolysirt, giebt an dieser eine schwammige Masse von »Ammoniumamalgam«,[6]) das 5—6 mal so viel Raum einnimmt als das Quecksilber, aber nur $\frac{1}{12000}$ seines Gewichtes Ammonium enthält.[7]) Ebenso verbindet sich das hypothetische Ammonium mit andern Metallen, welche als Kathoden dienen, und es bilden sich schaumige, braune Niederschläge, so bei Zinn, Cadmium, Kupfer.[8]) Sie sind vermuthlich nur Verbindungen der Metalle mit Stickstoff. Ebenso bildet sich an einer Kupferkathode eine graue, erdige Masse.[9])

Antimon.

Antimonoxyd und Antimonoxychlorid sollen sich nicht zersetzen.

Schwefelantimon giebt Sb an der negativen, S an der positiven Elektrode, welcher verbrennt.[10])

Chlorantimon mit Chlorammonium in wässriger Lösung gemischt giebt an der Kathode eine zusammenhängende Schicht von Antimon.[11]) Mit Salzsäure vermengt giebt das Antimonchlorid bei Strömen geringer Dichtigkeit einen Ueberzug von metallischem Antimon, welcher durch mechanische Erschütterung oder Erwärmung zerspringt und weissen Dampf aussendet. Dabei entwickelt es so viel Wärme, dass es sich um ca. 340° erwärmt. Das specifische Gewicht des explosiven Antimons ist 5·739—5·944, das des gewöhnlichen 6·37—6·67. Das explosive Metall bildet sich auch, wenn die Lösung fast ganz durch Soda neutral

1) Wöhler u. Buff, Ann. Chem. Pharm. 103, pag. 218. 1857.
2) Beetz, Pogg. Ann. 127, pag. 45. 1866; Wied. Ann. 2, pag. 94. 1877; Ducretet, Compt. rend. 80, pag. 280. 1883.
3) Wöhler u. Buff, Ann. Chem. Pharm. 103, pag. 218. 1857.
4) Neyreneuf, Journ. de Phys. (2) 8, pag. 250. 1888.
5) Kolbe, Ann. Chem. Pharm. 64, pag. 237. 1847; Marek, Chem. Centralbl. (3) 15, pag. 481. 1882.
6) Seebeck, Gilb. Ann. 28, pag. 367. 1808.]
7) Davy, Phil. Trans. 1809, pag. 99.
8) Grove, Phil. Mag. 18, pag. 548; 19, pag. 37. 1841.
9) Daniell, Phil. Trans. 1837, pag. 144.
10) Tichanowitsch u. Lapschin, Bull. St. Petersbourg 4, pag. 80. 1861.
11) Bertrand, Compt. rend. 83, pag. 854. 1876.

gemacht wird. Auch Jodantimon und Bromantimon geben in demselben Fall explosives Antimon.[1])

Schwefelantimon-Schwefelnatrium, Brechweinstein } geben kein explosives Antimon.[2])

Nach SCHUCHT bildet sich in sauren und alkalischen Antimonlösungen an der Kathode Antimonwasserstoff.[3])

Arsen.

Arsendisulfid (Realgar) giebt bei Anwendung von 260 Elementen Arsen an der Kathode, Schwefel an der Anode, welche verbrennen.[4])

Arsensaures Kali giebt durch sekundäre Processe an der Kathode Arsen (s. Kalium).

Arsenigsaure Salze, M_3AsO_3, geben an der Anode Arsenigsäureanhydrid, As_2O_3.[5])

Saures arsensaures Kali, AsO_4H_2, giebt an der Anode Sauerstoff und Arsensäure.[6])

Arsen in sauren und alkalischen Lösungen soll an der Kathode Arsenwasserstoff geben.[7])

Ueber die Trennung des Hg, Cd, Ag, Cu von As durch Elektrolyse s. die unten citirte Arbeit von FRANKEL.[8])

Barium.

Chlorbarium, Jodbarium, Brombarium } in wässriger Lösung geben an der Anode Sauerstoff, an der Kathode zersetzt das entstehende Metall das Wasser, bildet $Ba(OH)_2$ und Wasserstoff tritt frei auf, bei concentrirteren Lösungen entstehen daher weisse Niederschläge von Bariumhydroxyd an der Kathode. Aehnliche Resultate geben die

Sauerstoffsalze des Bariums.

Bei sehr dichten Strömen erhält man aus den concentrirten Lösungen die Bariumsalze (insbesondere Bariumhydroxyd und Chlorbarium) an der Kathode metallisches Barium. Besteht die Kathode aus Quecksilber, so bildet sich Bariumamalgam.[9])

Salpetersaurer Baryt in wässriger Lösung giebt an der Kathode durch Einwirkung des Metalles auf das Salz salpetrigsauren Baryt und wenig Wasserstoff.[10])

Beryllium.

Beryllium lässt sich bisher nicht elektrolytisch abscheiden, da das Chlorid nicht leitet.[11])

---

[1]) GORE, POGG. Ann. 95, pag. 173. 1853; 103, pag. 486. 1858; MASCARENAS, Beibl. 4, pag. 402. 1880; PFEIFER, Ann. Chem. Pharm. 209, pag. 161. 1881; GORE, Phil. Trans. 1862, pag. 325.

[2]) BÖTTGER, POGG. Ann. 104, pag. 292. 1858.

[3]) SCHUCHT, Zeitschr. für. analyt. Chem. 22, pag. 485. 1883.

[4]) TICHANOWITSCH u. LAPSCHIN, Bull. St. Petersbourg 4, pag. 80. 1811.

[5]) DANIELL u. MILLER, POGG. Ann. 64, pag. 27. 1845.

[6]) DANIELL u. MILLER, Phil. Trans. 1844, pag. 1.

[7]) SCHUCHT, Zeitsch. für analyt. Chemie 22, pag. 485. 1883.

[8]) FRANKEL, Amer. Chem. Journ. 12. 1890.

[9]) BERZELIUS u. PONTIN, GILB. Ann. 36, pag. 247. 1810; BUNSEN, POGG. Ann. 91, pag. 619. 1854; dagegen LIMB., Compt. rend. 112, pag. 1834. 1891.

[10]) G. WIEDEMANN, El. II, pag. 522. 1883.

[11]) NILSSON u. PETERSON, WIED. Ann. 4, pag. 554. 1878.



Blei.

Geschmolzene Bleisalze, Chlorblei etc., Bleioxyd zwischen Platinelektroden geben an der negativen Elektrode eine Legirung von Pt und Pb.[1])

Chlorblei in Lösung giebt Pb und Cl, von welchem letzteren sich ein Theil eventuell mit einer Pt-Elektrode zu Platinchlorid verbindet.[2])

Salpetersaures Blei in wässriger Lösung giebt an der Kathode Blei in dünnen Blättchen, welche sich astförmig aneinander setzen und einen Baum, den Bleibaum oder Saturnsbaum bilden. Dieser Baum geht sogar durch poröse Scheidewände hindurch.[3]) Das Blei färbt sich gewöhnlich nach einiger Zeit kupferroth und ist vielleicht eine Verbindung von Blei mit Wasserstoff.[4]) Das Anion, (NO_3), zersetzt zunächst in gewöhnlicher Weise das Wasser zu $2NO_3H$ und O, der Sauerstoff aber oxydirt das gelöste Salz zu Bleisuperoxyd, PbO_2, welcher sich auf der Anode in dunkelbraunen Blättchen absetzt.[5])

Essigsaures Blei in wässriger Lösung. Auch hier tritt an der Kathode und Anode dasselbe auf, wie beim salpetersauren Blei.

Bleioxydkalium giebt durch sekundäre Processe an der Kathode Blei, an der Anode Bleioxydhydrat, gemengt mit Bleisuperoxyd (s. Kalium)[6]).

Auf einer positiven Bleiplatte in einer Aetzalkalilösung entsteht durch den Sauerstoff Bleisuperoxyd, welcher je nach der Dicke verschiedene Färbung in den NEWTON'schen Farben zeigt und zwar der Reihe nach gelb, roth, violett, blau, grün, farblos, dann die Farben zweiter Ordnung, die glänzender sind.[7])

Bor.

Borax geschmolzen giebt an der Anode O, an der Kathode Na, welches verbrennt und Bor durch sekundären Process entwickelt.[8])

Doppeltborsaures Natron giebt geschmolzen an beiden Elektroden Gas.[9])

Cadmium.

Schwefelsaures Cadmium in wässriger Lösung giebt an der Kathode Cd, an der Anode bildet das Anion SO_4 durch Wasserzersetzung SO_4H_2 und O. Das Cadmium scheidet sich bei schwachen Strömen in cohärenter Form, bei stärkeren in pulverförmiger Form aus. Bei längerer Dauer der Elektrolyse wird auch das entstandene SO_4H_2 zersetzt und es tritt an der Kathode ausser Cd noch H auf. Besteht die Anode aus Cd, so bildet sich $CdSO_4$.

Salpetersaures Cadmium, in wässriger Lösung, giebt an der Kathode Cd, an der Anode bildet das Anion $2(NO_3)$ durch Wasserzersetzung $2NO_3H$ und O. Im Uebrigen gilt dasselbe, was beim schwefelsauren Cadmium gesagt ist. Besteht die Anode aus Cd, so bildet sich $Cd(NO_3)_2$.[10])

Jodcadmium-Jodkalium s. unter Kalium.

---

1) FARADAY, Exp. Res. 789. 1834.

2) WIELAND, Chem. Ber. 17, pag. 1611. 1884.

3) BISCHOFF u. WITTING, GILB. Ann. 74, pag. 424. 1822.

4) WÖHLER, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 2, pag. 135. 1862.

5) RITTER, GILB. Ann. 2, pag. 82. 1799.

6) BECQUEREL, Ann. chim. phys. (3) 8, pag. 405. 1843; BEETZ, POGG. Ann. 61, pag. 209. 1844.

7) BÖTTGER, POGG. Ann. 50, pag. 45. 1840.

8) GERARDIN, Compt. rend. 53, pag. 727. 1861.

9) FARADAY, Exp. Res. No. 700. 1834.

10) s. SMITH u. FRANKEL, Chem. News 60, pag. 262. 1889; WIELAND, Chem. Ber. 17, pag. 1611. 1884.

Chlorcadmium mit Chlorammonium in wässriger Lösung gemischt, giebt an der Kathode eine zusammenhängende Schicht von Cadmium.[1])

Cadmiumphosphat giebt quantitativ Cadmium.[2])

Caesium.

Cäsiumchlorid in concentrirter Lösung durch sehr dichte Ströme zwischen einer Anode aus Pt und einer Kathode aus Hg elektrolysirt, giebt an der Kathode Cäsiumamalgam in krystallinischer Form.[3])

Calcium.

Chlorcalcium geschmolzen giebt an der Kathode aus Eisen oder Graphit metallisches Calcium, wenn die Kathode sehr dünn ist, so dass die Stromdichtigkeit gross wird. Andernfalls verbrennt das Metall leicht[4]). Ebenso erhält man Calcium aus einem Gemisch von geschmolzenem $CaCl_2$ (2 Aequivalente), $SrCl_2$ (1 Aequivalent) und NO_3K.

Chlorcalcium, Bromcalcium, Jodcalcium } in wässriger Lösung geben an der Anode Sauerstoff, an der Kathode zersetzt das entstehende Metall das Wasser, es bildet sich $Ca(OH_2)_2$. Wasserstoff tritt frei auf, und bei concentrirten Lösungen schlägt sich an der Kathode Calciumhydroxyd pulverförmig nieder.

Ebenso verhalten sich die

Sauerstoffsalze des Calciums.

Chlorcalcium in concentrirter Lösung mit sehr dichten Strömen an einer Anode aus Quecksilber elektrolysirt giebt teigiges Calciumamalgam[5]). An einer Platinkathode scheidet sich, wenn die Ströme sehr dicht sind metallisches Calcium ab[6]).

Salpetersaurer Kalk in wässriger Lösung giebt an der Kathode durch die Einwirkung des Metalles auf das Salz salpetrigsaures Calcium und wenig Wasserstoff[7]).

Cer.

Cerchlorid mit Salmiak geschmolzen giebt an einem feinen Eisendraht Cer. Die Temperatur muss so regulirt sein, dass das Chlorid oben flüssig, unten breiig ist[8]).

Fluorcer mit Fluorkalium in einem Porcellantiegel geschmolzen giebt bei der Elektrolyse ein Gemenge von Cer und Silicium[9]).

Chrom.

Chromsäure, wasserfrei, geschmolzen, leitet nach HITTORF[10]) nicht.

Doppelt-chromsaures Kali geschmolzen giebt an der negativen Elek-

[1]) BERTRAND, Compt. rend. 83, pag. 854. 1878.

[2]) s. SMITH, Ann. Chem. Journ. 12, pag. 5. 1890.

[3]) BUNSEN, POGG. Ann. 113, pag. 364. 1861.

[4]) MATTHIESSEN, Ann. Chem. Pharm. 93, pag. 277. 1855; LINNEMANN, ERDMANN's Journal für prakt. Chem. 74, pag. 185. 1855.

[5]) HARE, Journ. für prakt. Chem. 19, pag. 249. 1840.

[6]) BERZELIUS und PONTIN, GILB. Ann. 36, pag. 247. 1810; BUNSEN, POGG. Ann. 91, pag. 619. 1854.

[7]) G. WIEDEMANN, El. II, pag. 522. 1883.

[8]) BUNSEN, POGG. Ann. 155, pag. 633. 1875.

[9]) BUNSEN, ibid.

[10]) HITTORF, WIED. Ann. 4, pag. 403. 1878.

trode K, an der positiven $2CrO_3 + O$[1]). Durch sekundäre Processe bildet sich an der negativen Elektrode Chromoxyd, Cr_2O_3, und in der Salzmasse CrO_2.

Chromsäure in Lösung s. Wasserstoff.

Chromchlorür in concentrirter Lösung mit sehr dichten Strömen an einer Quecksilberkathode elekrolysirt giebt an dieser Chromamalgam[2]).

Besteht die Kathode aus Pt, so scheidet sich bei Strömen von geringerer Dichte an der Kathode Wasserstoff, bei dichteren Chromoxyd, Chromoxydul und bei sehr dichten Strömen metallisches Chrom in Blättchen ab[3]).

Chromsaures Kali giebt an der Anode $CrO_3 + O$ } s. Kalium.
Saures chromsaures Kali giebt an der Anode $2CrO_3 + O$ }

Didym.

Didymchlorid mit Salmiak geschmolzen giebt an einen feinen Eisendraht Didym[4]).

Eisen.

Eisenchlorür in concentrirter Lösung mit sehr dichten Strömen an einer Quecksilberkathode elektrolysirt, giebt an dieser Eisenamalgam[5]).

Schwefelsaures Eisenoxydul in Lösung giebt an der Kathode Eisen, welches theils metallisch, theils als Eisenoxydul gefällt wird, da es das Lösungswasser zersetzt, wodurch zugleich Wasserstoff aufsteigt. An der Anode bildet sich SO_4H_2 und O.[6]) Man kann aus dieser Salzlösung bei gewissen Stromdichtigkeiten dichte Eisenplatten an der Kathode erhalten. Ueber die technische Elektrolyse des Eisens siehe die Citate[7]). Das elektrolytisch niedergeschlagene Eisen enthält eine Menge Gase, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickstoff.

Eisenchlorid in Lösung giebt ebenfalls an der Kathode Eisen, Eisenoxydul, Wasserstoff und zugleich durch Reduction aus dem Eisenchlorid etwas Eisenchlorür. Bei sehr verdünnten Lösungen erscheint nur Wasserstoff an der Kathode. An der Anode erscheint Chlor, eventuell durch Bildung von ClH auch Sauerstoff[8]).

Eisenelektroden in Kalilauge. Eine Eisenanode in Kalilauge giebt sekundär Eisensäure (s. Kalium).

Kaliumeisencyanür giebt an der Anode Ferrocyan, welches mit dem Salz Subsesquiferrocyanid bildet. Bei längerer Dauer der Elektrolyse bildet sich durch Wasserzersetzuug an der Anode O und Ferrocyanwasserstoffsäure und etwas Berlinerblau. Das Salz wird zu Kaliumeisencyanid oxydirt, s. Kalium.

Kaliumeisencyanid giebt an der Kathode gelbes Blutlaugensalz, an der Anode Sauerstoff und Ferrocyanwasserstoffsäure (s. Kalium).

---

1) MOISSAN, Compt. rend. 88, pag. 180. 1879.

2) BUNSEN, POGG. Ann. 91, pag. 619. 1854.

3) BUFF, Ann. Chem. Pharm. 110, pag. 267. 1859; GEUTHER, Ann. Chem. Pharm. 99, pag. 314. 1856.

4) BUNSEN, POGG. Ann. 155, pag. 633. 1875.

5) MOISSAN, Compt. rend. 88, pag. 180. 1879.

6) HITTORF, POGG. Ann. 89, pag. 177. 1853.

7) STAMMER, DINGL. Journ. 161, pag. 303. 1861; VARRENTRAPP, DINGL. Journ. 187, pag. 152. 1869; KRÄMER, DINGL. Journ. 160, pag. 144. 1861; LENZ, POGG. Ann. Erz. 5, pag. 242. 1871; BÖTTGER, POGG. Ann. 67, pag. 117. 1846; MEIDINGER, DINGL. Journ. 163, pag. 283. 1862.

8) HITTORF, POGG. Ann. 89, pag. 177, 1853; BUFF, Ann. Chem. Pharm. 94, pag. 22. 1855. GEUTHER, Ann. Chem. Pharm. 99, pag. 328. 1856; WIELAND, Chem. Ber. 17, pag. 1611. 1884.

Fluor.

Fluor wurde von MOISSAN durch Elektrolyse reiner Flusssäure an der Anode dargestellt[1]).

Gold.

Goldchlorid in concentrirter wässriger Lösung giebt an der Kathode, wenn der Strom schwach ist, dichtes Gold, wenn er stärker wird, pulverförmiges Gold.

Kaliumgoldchlorid giebt in verdünnten Lösungen unsichere Resultate, in concentrirten wird sekundär durch das Kalium Gold an der Kathode abgeschieden. An der Anode bildet sich Goldchlorid und Chlor (s. Kalium). Ebenso verhält sich Cyangoldkalium und andere Doppelsalze.

Indium.

Schwefelsaures Indium in wässriger Lösung giebt an der Kathode bei dichten Strömen Indium[2]).

Essigsaures Indium und andere Verbindungen des Indiums mit organischen Säuren liefern ebenfalls Indium[3]).

Jod.

Jodsäure s. Wasserstoff.

Kalium.

Salpetersaures Kali, geschmolzen, giebt an einer negativen Elektrode von Au oder Pt eine grüne oder blaue Flüssigkeit, aus welcher sich Goldoxyd oder Platinoxyd abscheidet.[4])

Kalihydrat, geschmolzen, giebt an der negativen Elektrode Kalium,[5]) welches verbrennt. Ist die positive Elektrode aus Pt oder Ag, so löst diese sich auf.

Chlorsaures Kali, geschmolzen, giebt an der Anode ein Gemenge von Cl und O, mit etwas Ozon.[6])

Chlorkalium, geschmolzen, giebt an einer dünnen Kathode aus Eisen oder Graphit metallisches Kalium, welches man sammeln kann.[7])

Cyankalium, geschmolzen, giebt an einer dünnen Kathode aus Eisen oder Graphit metallisches Kalium.[8])

Arsensaures Kali in wässriger Lösung giebt an der Kathode K, welches sich mit dem gelösten Salz wieder verbindet, und metallisches Arsen an der Kathode abscheidet.[9])

Bleioxydkalium. Das Kation K reducirt durch sekundären Process Blei an der Kathode, an der positiven Elektrode bildet sich Bleioxydhydrat, gemengt mit Bleisuperoxyd.[10])

Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium in wässriger Lösung geben an der Kathode durch Wasserzersetzung des Kaliums KOH und H.

Ebenso verhalten sich die

---

[1]) MOISSAN, Compt. rend. 102, pag. 1543; 103, pag. 202, 256. 1886.

[2]) SCHUCHT, Chem. News 47, pag. 209. 1883; GORE. Chem. News 49, pag. 205. 1884; Proc. Roy. Soc. 36, pag. 331. 1884.

[3]) ibidem.

[4]) HITTORF, POGG. Ann. 72, pag. 481. 1847.

[5]) JANECZEK, Chem. Ber. (2) 8, pag. 1018. 1875.

[6]) BRESTER, Arch. Néerl. I, pag. 296. 1866; Arch. 28, pag. 62. 1867.

[7]) MATTHIESSEN, Ann. Chem. Pharm. 93, pag. 277. 1855.

[8]) LINNEMANN, Journ. für prakt. Chem. 73, pag. 415. 1858.

[9]) GAHN, GILB. Ann. 14, pag. 235, 1803.

[10]) BECQUEREL, Ann. Chim. Phys. (3) 8, pag. 405. 1843; BEETZ, POGG. Ann. 61, pag. 209 1844.

Sauerstoffsalze des Kaliums. Man kann bei der Zersetzung von SO_4K_2 die an der Anode ausser dem freiwerdenden Sauerstoff auftretende Schwefelsäure und zugleich an der Kathode das ausser dem frei werdenden Wasserstoff auftretende KOH zugleich sichtbar machen, wenn man die Lösung des Salzes mit einem Auszug aus rothem Kohl versetzt. Dann färbt sich die Lösung an der Anode hellroth, an der Kathode grün. An der Anode bildet sich bei der Elektrolyse von Chlorkalium bis 30% chlorsaures Kali.[1])

Kieselsaures Kali in Lösung giebt an der Anode glasartige, opalisirende Kieselsäure, die 13·02% Wasser enthält, wenn man Pt-Elektroden anwendet. Bei Anwendung einer Aluminiumanode erhält man so eine glasige Substanz, welche 69·7% Thonerde, 12·3% Kieselsäure, 18% Wasser enthält.[2])

Wendet man bei der Elektrolyse der Lösungen von Kalisalzen sehr dichte Ströme an, so kann man das Kalium selbst erhalten. Dies zeigte zuerst DAVY[3]), der eine sehr starke Säule anwendete und als Kathode einen dünnen Platindraht, an dem das Kalium sich abschied, wobei es zum Theil an der Luft verbrannte. SEEBECK[4]) benutzte als Kathode Quecksilber, welches er in ein Loch in angefeuchtetem Kali brachte und erhielt so Kaliumamalgam, aus welchem er dann durch Destilliren das Quecksilber vertrieb und das Kalium rein erhielt.

Salpetersaures Kali in wässriger Lösung giebt an der Kathode Kalium, welches aber einerseits das Salz zersetzt und Untersalpetersäure resp. Stickstoff erzeugt, andererseits auch das Wasser zersetzt und Wasserstoff auftreten lässt, der sich mit dem Stickstoff zu Ammoniak verbindet.[5])

Chromsaures Kali (neutral) giebt diese Einwirkung auf das Salz nicht, sondern es scheidet sich an der Kathode der Wasserstoff in normaler Menge ab,[6]) also KOH und H. An der Anode bildet sich $CrO_3 + O$.

Saures chromsaures Kali giebt an der Anode $2CrO_3 + O$.)

Chlorsaures Kali in wässriger Lösung giebt an der Kathode durch Einwirkung des Metalls auf das Wasser KOH, während der Wasserstoff das Salz zu KCl reducirt. Bei verdünnten Lösungen tritt auch H auf. An der Anode zerlegt sich das Ion ClO_3 und bildet $3KClO_4$ (überchlorsaures Kali) und Cl, welches entweicht[8]). Bei niederen Temperaturen dagegen entsteht unterchlorigsaures Kali, KClO, und Sauerstoff.[9])

Schwefligsaures Kali, SO_3K_2, giebt an der Kathode H_2 und 2(KOH), an der Anode bildet SO_3 mit dem Wasser SO_4H_2.

Trithionsaures Kali, $K_2S_3O_6$, giebt an der Anode K_2SO_4.

Cyankalium giebt an der Kathode Paracyan, $(C_2N_2)_2$, und etwas HCN, an der Anode cyansaures Kali, CONK.[10])

Schwefelcyankalium giebt an der Anode gelbes Sulfocyan.[11])

Kaliumeisencyanür giebt an der Kathode KOH und H. An der Anode

[1]) LIDOFF und TICHOMIROFF, Beibl. 7, pag. 613. 1883.

[2]) BECQUEREL, Compt. rend. 53, pag. 1196. 1861.

[3]) DAVY, Phil. Trans. 1808, pag. 1; 1809, pag. 245.

[4]) SEEBECK, GILB. Ann. 28, pag. 367. 1808.

[5]) DANIELL, Phil. Trans. 1837, pag. 144.

[6]) BUFF, Ann. Chem. und Pharm. 101, pag. 1. 1857; HITTORF, POGG. Ann. 89, pag. 177. 1853.

[7]) ibidem.

[8]) KOLBE, Ann. Chem. Pharm. 69, pag. 257 u. 294. 1849.

[9]) BONS, Compt. rend. 29, pag. 403. 1849; GLADSTONE u. TRIBE, Chem. Ber. 11, pag. 717. 1878; TOMMASI, Bull. soc. chim. 45, pag. 144. 1886.

[10]) DANIELL u. MILLER, Phil. Trans. 1844 1, pag. 1.

[11]) Ibidem.

scheidet sich zunächst Ferrocyan ab, welches mit dem Salz Subsesquiferrocyanid bildet. Bei längerer Dauer der Elektrolyse zersetzt das Ferrocyan das Wasser und es bildet sich O und Ferrocyanwasserstoffsäure und etwas Berlinerblau. Der Sauerstoff bildet aus dem Salz Kaliumeisencyanid.[1])

Kaliumeisencyanid giebt an der Kathode gelbes Blutlaugensalz, an der Anode Sauerstoff und Ferrocyanwasserstoffsäure.[2])

Cyansilberkalium in wässriger Lösung giebt an der Kathode primär Kalium, welches aber aus der Lösung sekundär Silber ausfällt, so dass dieses in dichter Form, nicht als Baum auf der Kathode erscheint. An der positiven Elektrode erscheint Cyansilber und Cyan[3]).

Kaliumgoldchlorid giebt in verdünnten Lösungen unsichere Resultate, in concentrirten wird durch das Kation K sekundär Gold ausgeschieden; an der Anode zeigt sich Goldchlorid und Chlor.[4])

Jodcadmium-Jodkalium giebt an der Kathode Cadmium, welches aber nur sekundär durch das Kalium gefällt ist. An der Anode entsteht Jodcadmium und Jod.[5])

Aetzkali gelöst giebt an der Kathode H, an der Anode O. Vermuthlich sind die Ionen K und OH und es ist sowohl der Sauerstoff wie der Wasserstoff ganz sekundär.[6]) Eine positive Eisenelektrode wird dabei oxydirt und giebt Eisensäure.[7]) Eine negative Tellurelektrode giebt eine rosenrothe Flüssigkeit.[8])

Kalilösungen mit einer Kupferanode geben Veranlassung zur Bildung von Kupferoxydkali.[9])

Kobalt.

Salpetersaures Kobalt in wässriger Lösung giebt an der Kathode Co, an der Anode Salpetersäure und Sauerstoff. Bei grösserer Stromdichte bildet der Sauerstoff durch sekundäre Processe aus dem gelösten Salz Cobaltsuperoxyd.[10])

Ebenso Lösungen von andren Kobaltsalzen.

Weinsaures Kobaltoxydul-Kali giebt an der Anode schwarzes Kobaltoxydhydrat, $CO_2O_3H_2O$.[11])

Kobaltchlorür in concentrirter Lösung mit sehr dichten Strömen an einer Quecksilberanode elektrolysirt giebt an diesen teigiges Kobaltamalgam.[12]) In alkoholischer Lösung giebt es einen Absatz von Kobalt.[13])

Kupfer.

Kupferchlorür, CuCl, geschmolzen, giebt bei der Elektrolyse 1 Cu und 1 Cl, wie es seiner Formel entspricht.[14])

---

1) ibidem. HITTORF, POGG. Ann. 103, pag. 1. 1858.

2) ibidem.

3) HITTORF, l. c.

4) HITTORF, l. c.

5) HITTORF, ibid.

6) KUSCHEL, WIED. Ann. 13, pag. 301. 1881; BUNGE, Chem. Ber. (3) 3, pag. 911. 1870; St. EDMÉ, Compt. rend. 59, pag. 291. 1864; BOURGOIN, Ann. chim. phys. (4) 15, pag. 47. 1868.

7) POGGENDORFF, POGG. Ann. 54, pag. 373. 1841.

8) POGGENDORFF, POGG Ann. 75, pag. 349. 1848.

9) BERSON u. DESTREM, Compt. rend. 106, pag. 1794. 1888.

10) FISCHER, KASTNER's Archiv 16, pag. 219. 1829.

11) WERNICKE, POGG. Ann. 141, pag. 109. 1876.

12) MOISSAN, Compt rend. 88, pag. 180. 1879.

13) GORE, Proc. Birmingh. Soc. 5 (2), pag. 371. 1886.

14) BUFF, Ann. Chem. und Pharm. 110, pag. 267. 1859, dagegen F. QUINCKE, WIED. Ann. 36, pag. 270. 1888.

Schwefelsaures Kupfer in wässriger Lösung giebt an der Kathode 1 Aequivalent Cu, an der Anode 1 Aequivalent SO_4H_2 und 1 Aequivalent O. Das Kupfer an der Kathode scheidet sich bei Strömen von geringer Dichtigkeit in dichter, amorpher Schicht, bei grösserer Dichtigkeit in krystallinischer, körniger Schicht ab. Dauert die Elektrolyse länger, so wird an der Anode viel SO_4H_2 gebildet, welches sich mit dem SO_4Cu vermischt und es wird auch die Schwefelsäure zersetzt, die an der Kathode H entstehen lässt, welches sich mit dem Kupfer zu Kupferwasserstoff HCu, einem gelben, bald braun werdenden Niederschlag verbindet, der leicht selbst in Cu und H zerfällt. Besteht die positive Elektrode aus Kupfer, so bildet das Anion mit ihr $CuSO_4$, bei grösserer Stromdichtigkeit findet aber ausserdem Wasserzersetzung statt und es bilden sich SO_4H_2 und O.[1])



(P. 108.)

Salpetersaures Kupfer in wässriger Lösung giebt an der Kathode Cu, an der Anode bildet das Anion $2(NO_3)$ durch Wasserzersetzung $2(NO_3H)$ und O. Auch hier gilt, wenn eine Kupferanode angewendet wird, das bei dem schwefelsauren Kupfer gesagte.

Kupferchlorid in wässriger Lösung zwischen Pt-Elektroden giebt an der Anode 2Cl, dagegen zersetzt das Kation Cu zum Theil das gelöste Salz und bildet Kupferchlorür, CuCl, und zwar um so mehr, je dichter der Strom und je concentrirter die Lösung ist.[2])

Essigsaures Kupfer giebt an der Kathode ein Gemenge von Cu und Kupferoxyd resp. Kupferoxydul.[3])

Kupferphosphate geben quantitativ Kupfer.[4]).

Lanthan.

Lanthanchlorid mit Salmiak geschmolzen giebt an einem feinen Eisendraht Lanthan.[5])

Lithium.

Chlorlithium geschmolzen giebt an einem dünnen Eisendraht als Kathode metallisches Lithium.[6])

Die Lithiumlösungen verhalten sich wie die Kalilösungen.

Magnesium.

Chlormagnesium geschmolzen giebt an der negativen Elektrode aus Kohle oder Eisen metallisches Magnesium, welches leichter ist als das Salz und am Aufsteigen durch sägeförmigen Ausschnitt der Elektrode verhindert wird (s. Fig. 108).[7])

Ein Gemenge gleicher Theile Chlorkalium und Chlormagnesium geschmolzen ist leichter als Magnesium. Daher bleibt das abgeschiedene Magnesium dabei unten.

---

[1]) MAGNUS, POGG. Ann. 102, pag. 48. 1857; JACOBI, Bull. St. Petersb. 9, pag. 333. 1855; DUPRÉ, Archives u. S. 35, pag. 99. 1857; GORE, Nature 28, pag. 473. 1882; PERROT, Compt. rend. 49, pag. 37. 1859; SORET, Compt. rend. 107, pag. 733. 1888; 108, pag. 1298. 1889.

[2]) JONAS, POGG. Ann. 58, pag. 210. 1843.

[3]) G. WIEDEMANN, POGG. Ann. 99, pag. 193. 1856; WIED. Ann. 6, pag. 82. 1879; SCHÜTZENBERGER, Compt. rend. 86, pag. 1265 u. 1397, 1878; Bull. de la Soc. chim. 31, pag. 291. 1879.

[4]) SMITH, Ann. Chem. Journ. 12, pag. 5. 1890.

[5]) BUNSEN, POGG. Ann. 155, pag. 633. 1873.

[6]) BUNSEN u. MATTHIESSEN, Ann. Chem. Pharm. 94, pag. 107. 1855; MATTHIESSEN, Journ. für prakt. Chem. 67, pag. 494.

[7]) BUNSEN, Ann. Chem. Pharm. 82, pag. 137. 1852.

Chlormagnesium in wässriger Lösung giebt an der Anode Sauerstoff, an der Anode zersetzt das entstehende Metall das Wasser und bildet pulverförmige Magnesia in Wasserstoff.

Bei sehr dichten Strömen erhält man an der Kathode aus den Lösungen der Magnesiumsalze, insbesondere Chlormagnesium oder auch Magnesiumhydroxyd, metallisches Magnesium.[1]) Ist die Kathode aus Hg, so bildet sich Magnesiumamalgam.

Schwefelsaure Magnesia in Lösung mit einer Anode aus Magnesium entwickelt an der Kathode Wasserstoff wie gewöhnlich, aber an der Anode auch. Es bildet sich an der Kathode ein schwarzer Ueberzug aus Magnesiumsuboxyd, welcher das Wasser zersetzt, sich oxydirt und Wasserstoff frei macht. Derselbe findet bei Lösungen anderer Salze mit Magnesiumelektroden statt[2]). Die Wasserstoffmengen an der positiven und negativen Elektrode verhalten sich wie 1 : 2.

Chlormagnesium mit Chlorammonium in wässriger Lösung gemischt giebt an der Kathode eine zusammenhängende Schicht von Magnesium.[3])

Ueber technische Darstellung des Magnesium s. GRÄTZEL, Polyt. Notizblatt 39, pag. 211. 1884.

Mangan.

Schwefelsaures Manganoxydul, $MnSO_4$, in wässriger Lösung giebt an der Kathode Mn, an der Anode wirkt der aus dem zersetzten Wasser entstehende Sauerstoff auf das Salz ein und bildet Mangansuperoxyd, MnO_2.[4])

Die anderen Lösungen von Manganoxydulsalzen zeigen dasselbe Verhalten.

Essigsaures Manganoxydul
Salpetersaures Manganoxydul } geben bei schwachen Strömen an der Anode Mangansuperoxydhydrat, MnO_2H_2O.[5])

Manganchlorür, in concentrirter Lösung mit sehr dichten Strömen an einer Quecksilberkathode elektrolysirt, giebt an dieser krystallinisches Manganamalgam.[6]) An einer Platinkathode erhält man bei sehr dichten Strömen metallisches Mangan in Blättern.[7])

Auf einer positiven Manganplatte bildet das in einer Aetzkalilösung entstehende Superoxyd Schichten, welche je nach ihrer Dicke NEWTON'sche Farben zeigen, und zwar gelb, roth, violett, blau, grün; dann wird die Platte farblos und nimmt mit weiter wachsender Dicke der Schicht die NEWTON'schen Farben zweiter Ordnung an, die glänzender sind, als die ersten.[8])

Molybdän.

Molybdänsäure, MoO_3, geschmolzen, giebt an der Anode aus Platin Sauerstoff, an der Kathode färbt sich die Flüssigkeit dunkler.[9]) Nach der Elektro-

---

1) BERZELIUS u. PONTIN, GILB. Ann. 36, pag. 247. 1810. BUNSEN, POGG. Ann. 91, pag. 619. 1854.

2) ELSÄSSER, Chem. Ber. 11, pag. 587. 1878; BEETZ, POGG. Ann. 127, pag. 45. 1866.

3) BERTRAND, Compt. rend. 83, pag. 854. 1876.

4) WIELAND, Chem. Ber. 17, pag. 1611. 1884.

5) WERNICKE, POGG. Ann. 141, pag. 109. 1870; LUCKOW, DINGL. Journ. 178, pag. 47. 1865.

6) MOISSAU, Compt rend. 88, pag. 180. 1879.

7) BUNSEN, POGG. Ann. 91, pag. 619. 1854.

8) BÖTTGER, POGG. Ann. 50, pag. 45. 1840.

9) HITTORF, POGG. Ann. 106, pag. 567. 1859.

lyse bleibt ein fast schwarzer Rückstand mit glänzenden Krystallen, der beim Anlegen der Kathode sich entzündet und blau wird. [1])

Molybdänsäure in ammoniakalischer Lösung giebt an der Kathode farbige Molybdänoxyde. [2])

Molybdänsaures Ammonium in neutralen oder schwach sauren Lösungen giebt an der Kathode $MoO_3 + 3H_2O$, nicht Molybdän. [3])

Die Trennung des Hg, Ag, Cd von Molybdän auf elektrolytischem Wege ist von FRANKEL untersucht worden. [4])

Natrium.

Natronhydrat geschmolzen giebt an der negativen Elektrode Natrium, welches verbrennt oder sich mit der Elektrode legirt. Eine positive Elektrode von Pt oder Ag löst sich dabei auf. [5])

Schwefelsaures Natron geschmolzen giebt an der Kathode Na, welches, wenn sie aus Pt besteht, sich mit ihr legirt.

Chlornatrium geschmolzen giebt an einer dünnen Kathode aus Eisen oder Graphit metallisches Natrium, welches gesammelt werden kann. [6])

Chlornatrium, Bromnatrium und Jodnatrium in wässriger Lösung geben an der Kathode in Folge Wasserzersetzung durch das entstehende Natrium NaOH und H.

Ebenso verhalten sich die

Sauerstoffsalze des Natriums. Man kann bei der Lösung von SO_4Na_2 die ausser dem O und H_2 gebildeten Ionen SO_4H_2 an der Anode und NaOH an der Kathode sichtbar machen, wenn man die Lösung mit einem Auszug aus rothem Kohl versetzt. Dieser färbt sich an der Anode hellroth, an der Kathode grün. [7]) An der Anode bildet sich bei der Elektrolyse von NaCl bis zu 25% $NaClO_3$. [8])

Wendet man bei der Elektrolyse der Lösungen von Natronsalzen sehr dichte Ströme an, so kann man das Natrium selbst erhalten. Dies that zuerst DAVY [9]) mit einer starken Säule und einem Platindraht als Kathode, dann SEEBECK, [10]) der als Anode Quecksilber in ein Loch in angefeuchtetem Aetznatron brachte und so Natriumamalgam erhielt, aus dem er dann durch Destillation des Hg freies Natrium erzeugte.

Salpetersaures Natron in wässriger Lösung giebt an der Kathode primär Natrium, welches aber einerseits auf das Salz wirkt und Untersalpetersäure durch Stickstoff erzeugt, andererseits auf das Wasser wirkt und Wasserstoff erzeugt, der sich mit dem Stickstoff zu Ammoniak verbindet. [11])

Saures schwefligsaures Natron, SO_3HNa, in Lösung, giebt an der

---

[1]) BUFF, Ann. Chem. Pharm. 110, pag. 267. 1859.

[2]) SCHUCHT, Chem. News 47, pag. 209. 1883.

[3]) SMITH u. HOSKISON, Ann. Chem. Journ. 7, pag. 90. 1885, s. dagegen GAHN, GILB. Ann. 14, pag. 235. 1803.

[4]) FRANKEL, Amer. Journ. 12. 1890.

[5]) JANECZEK, Chem. Ber. (2) 8, pag. 1018. 1875.

[6]) MATTHIESSEN, Ann. Chem. Pharm. 93, pag. 277. 1855.

[7]) GUTHRIE, Chem. News 37, pag. 118. 1879.

[8]) LIDOFF u. TICHOMIROFF, Beibl. 7, pag. 613. 1883.

[9]) DAVY, Phil. Trans. 1808, pag. 1; 1808, pag. 245.

[10]) SEEBECK, GILB. Ann. 28, pag. 367. 1808.

[11]) DANIELL, Phil. Trans. 1837, pag. 144.



Anode H_2 und SO_2HNa, indem das entstehende Na sich oxydirt und dem Salz Sauerstoff entzieht [1]).

Unterschwefligsaures Natron, $Na_2S_2O_3$, giebt an der Anode H_2SO_4, S und H_2SO_3.[2])

Einfachsaures-orthophosphorsaures Natron, Na_2HPO_4, giebt an der Anode O und H_3PO_4, an der Kathode 2NaOH und H_2.[3])

Pyrophosphorsaures Natron, $Na_4P_2O_7$, giebt an der Anode Pyrophosphorsäure, $H_4P_2O_4$ und O_2, an der Kathode H_4.[4])

Metaphosphorsaures Natron, $NaPO_3$, giebt an der Anode HPO_3 und $\frac{1}{2}O$, an der Kathode H.[5])

Orthophosphorsaures Natron, PO_4Na_3, giebt an der Anode auf Na_3 $\frac{1}{3}PO_5$ und sekundär O.[6])

Zweifachsaures orthophosphorsaures Natron, PO_4NaH_2, giebt an der Kathode nur Na und dann sekundär NaOH und H, an der Anode PO_5 und H_2O und O.[7])

Natriumplatinchlorid in wässriger Lösung giebt an der Kathode sekundär durch das entstehende K Platin, an der Anode $PtCl_2$ und Cl.[8])

Fünffach Schwefelnatrium giebt an der Kathode zunächst einfach Schwefelnatrium, dann Wasserstoff. An der Anode Schwefel und Schwefelwasserstoff.[9]).

Aetznatron in Lösung giebt an der Kathode H, an der Anode O, beide sekundär, da die Ionen vermuthlich K und OH sind.[10])

Nickel.

Salpetersaures Nickel giebt an der Kathode Ni, an der Anode Salpetersäure und Sauerstoff. Letztere aber bildet bei grosser Stromdichtigkeit durch Einwirkung auf das Salz Nickelsuperoxyd.)

Ebenso andere Lösungen von Nickelsalzen.

Weinsaures Nickeloxydulkali giebt an der Anode Nickeloxydhydrat vom spec. Gew. 2·744.[12])

Nickelchlorür, in concentrirter Lösung mit sehr dichten Strömen an einer Quecksilberanode elektrolysirt, giebt an dieser teigiges Nickelamalgam.[13])

Nickelsalze in ammoniakalischer Lösung geben an der Kathode Nickel in metallischer Form (vielleicht stickstoffhaltiges Ni).[14])

---

1) SCHÜTZENBERGER, Compt. rend. 69, pag. 196. 1868.
2) ibid.
3) DANIELL u. MILLER, Phil. Trans. 1844, pag. 1.
4) ibidem, HITTORF, POGG. Ann. 106, pag. 567. 1859.
5) ibidem.
6) HITTORF, ibid.
7) ibid.
8) HITTORF, l. c.
9) BUFF, Ann. Chem. Pharm. 4, pag. 257. 1865.
10) G. WIEDEMANN, POGG. Ann. 99, pag. 187. 1856.
11) FISCHER, KASTNER's Archiv 16, pag. 219. 1829.
12) WERNICKE, POGG. Ann. 141, pag. 109. 1870.
13) MOISSAN, Compt. rend. 88, pag. 180. 1879.
14) BECQUEREL, Compt. rend. 55, pag. 18. 1862; GAIFFE, Compt. rend. 70, pag. 181. 1870; 87, pag. 100. 1878.

Palladium.

Chlorpalladium mit Salmiak in wässriger Lösung gemischt giebt an der Kathode eine zusammenhängende Schicht von Palladium.[1])

Salpetersaures Palladium in wässriger Lösung giebt an der Kathode metallisches Palladium.[2])

Ueber Strömungen an Palladiumelektroden s. GEE und HOLDEN.[3])

Ammoniakhaltige Lösungen von Palladiumsalzen geben Palladium in gesetzmässiger Menge. Cyanpalladium und Palladiumchlorid nicht.[4])

Phosphor.

Phosphorsaure Salze verhalten sich, wie es bei den phosphorsauren Natronsalzen angegeben ist, s. Natrium.

Phosphorsäure, s. Wasserstoff.

Platin.

Platinchlorid in wässriger Lösung giebt, wenn die Lösung concentrirt und neutral ist, Platin in dichter Form an der Kathode, sonst nur als Platinschwamm.[5])

Natriumplatinchlorid s. unter Natrium.

Quecksilber.

Quecksilberchlorid in concentrirter, heisser, wässriger Lösung giebt an der Kathode Quecksilber und durch Reduction des Salzes etwas Quecksilberchlorür. In alkoholischer Lösung bildet sich erst Calomel, dann Quecksilber.[6])

Bei der Elektrolyse von Quecksilbersalzen amalgamiren sich die als Kathode dienenden Metalle; Platin und Aluminium nur bei starken Strömen.[7])

Quecksilberelektroden bilden mit dem abgeschiedenen Kation gewöhnlich Amalgame. S. unter Ammonium, Barium, Caesium, Calcium, Chrom, Eisen, Kalium, Kobalt, Magnesium, Mangan, Natrium, Nickel, Rubidium, Strontium.

Rhodium.

Rhodiumsesquichlorür in Lösung }
Schwefelsaure Rhodiumlösungen } geben an der Kathode Rhodium.[8])

Rubidium.

Chlorrubidium, in concentrirter Lösung zwischen Pt als Anode und Hg als Kathode elektrolysirt, giebt an der Kathode festes Rubidiumamalgam.[9])

Schwefel.

Schwefelsäure }
Schweflige Säure } s. Wasserstoff.

Schwefelantimon, s. Antimon.

Realgar, s. Arsen.

Schwefelcyankalium, s. Kalium.

Fünffach Schwefelnatrium, s. unter Natrium.

Dreifach Schwefelthallium, s. Thallium.

---

1) BERTRAND, Compt. rend. 83, pag. 854. 1876.
2) SCHUCHT, Chem. News 47, pag. 209. 1883.
3) GEE u. HOLDEN, Phil. Mag. (5) 25, pag. 276. 1888.
4) SMITH u. KELLER, Ann. Chem. Journ. 12, No. 3. 1890; Chem. News 63, pag. 253. 1891,
5) BECQUEREL, Compt. rend. 55, pag. 19. 1862.
6) BUFF, Ann. Chem. Pharm. 110, pag. 270. 1853.
7) CAILLETET, Soc. franc. de Phys. April 1884.
8) JOLY und LEIDIÉ, Compt. rend. 112, pag. 793. 1891.
9) BUNSEN, POGG. Ann. 113, pag. 364. 1861.



Sulfocyanide[1]) sind auf ihr elektrolytisches Verhalten von FRANKEL untersucht, andere Sulfide von SMITH.[2])

Selen.

Selenige Säure }
Selenwasserstoff } s. Wasserstoff.

Aus sauren und alkalischen Lösungen wird Selen an der Kathode abgeschieden,[3]) zum Theil verbindet sich dabei der an der Kathode noch auftretende Wasserstoff mit dem Selen zu Selenwasserstoff.[4])

Silber.

Chlorsilber geschmolzen und zwischen Silberelektroden elektrolysirt giebt an der negativen Elektrode Silber, an der positiven bildet das Chlor mit der Elektrode wieder Chlorsilber.[5])

Jodsilber verhält sich ebenso.[6])

Schwefelsaures Silber }
Salpetersaures Silber } in Lösung geben an der negativen Elektrode Silber, an einer positiven Pt-Elektrode durch die Einwirkung des entstehenden Sauerstoffs auf das Silbersalz schwarzes Silbersuperoxyd.[7]) Das an der Kathode entstehende Silber wird gewöhnlich in kleinen Krystallen abgeschieden, die auch einen Baum, den sogenannten Dianabaum bilden können.[8]) Jedoch kann man aus concentrirten Silberlösungen das Silber auch in zusammenhängender Schicht erhalten.[9]) Bei grosser Stromdichte erscheint an der Kathode ausser dem Silber noch Wasserstoff, und das Silber bildet einen schwarzen Niederschlag, eine besondere Modifikation, die sich aber leicht in die grauweisse Form umwandelt.[10])

Cyansilberkalium, s. unter Kalium.

Silicium.

Kieselsaures Kali, s. Kalium.

Kieselfluorkalium geschmolzen giebt bei der Elektrolyse durch sekundären Process amorphes Silicium.[11])

Kieselsäure in einem Platintiegel, der als Kathode dient, erhitzt, giebt vermuthlich Silicium, welches den Platintiegel durchfrisst.

Glas erhitzt giebt an der Anode schlecht leitende Kieselsäure, wodurch man bei Gläsern auch ihre oberflächliche Leitung beseitigen kann.[12])

Glimmer verhält sich ähnlich.[13])

---

1) FRANKEL, Proc. Chem. Sect. FRANKLIN, Inst. I. 1891. Beibl. 15, pag. 366. 1891.

2) SMITH, Chem. Ber. 23, pag. 2276. 1890.

3) SCHUCHT, Chem. News 47, pag. 209. 1883; s. Beibl. 7, pag. 546. 1883.

4) SCHUCHT, Zeitschr. für anal. Chem. 22, pag. 485. 1883.

5) FARADAY, Exp. Res. fünfte Reihe.

6) LEHMANN, WIED. Ann. 24. pag. 1. 1885.

7) RITTER, GILB. Ann. 2, pag. 82. 1799.

8) KIRMIS, POGG. Ann. 158, pag. 121. 1876. F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 26, pag. 212. 1885

9) BECQUEREL, Compt. rend. 55, pag. 18. 1862.

10) RITTER, GEHLER's Neues Journ. 3, pag. 561. 1804; PRIESTLEY, NICHOLS Journ. 1, pag. 198. 1802; BRUGNATELLI, GILB. Ann. 23, pag. 204. 1806; RUHLAND, SCHWEIGG Journ. 15, pag. 413; POGGENDORFF, POGG. Ann. 75, pag. 337. 1848; KASTNER, KASTNER's Archiv 6, pag. 446. 1825; FECHNER, POGG. Ann. 47, pag. 2. 1839; s. auch Silbervoltameter Citate, pag. 467.

11) ULLIK, Wien. Ber. 52, pag. 115. 1865.

12) WARBURG, WIED. Ann. 21, pag. 622. 1884.

13) SCHULTZE, WIED. Ann. 36, pag. 655. 1889.

Strontium.

Chlorstrontium mit Salmiak gemischt und geschmolzen giebt an einer dünnen negativen Elektrode von Eisen oder Graphit metallisches Strontium.

Chlorstrontium, Bromstrontium, Jodstrontium } in wässriger Lösung geben an der Anode Sauerstoff, an der Kathode zersetzt das entstehende Metall das Wasser und es bildet sich Strontian und Wasserstoff. Bei concentrirten Lösungen schlägt sich das gebildete Strontiumhydroxyd an der Kathode pulverförmig nieder.

Ebenso verhalten sich die

Sauerstoffsalze des Strontium.

Bei sehr dichten Strömen scheidet sich aus den concentrirten Lösungen der Strontiumsalze an der Kathode metallisches Strontium nieder. Besteht die Kathode aus Quecksilber, so bildet sich Strontiumamalgam.[1])

Salpetersaures Strontium in wässriger Lösung giebt an der Kathode in Folge der Einwirkung des Metalls auf das Salz salpetrigsaures Strontium und wenig Wasserstoff.[2])

Tellur.

Aus sauren und alkalischen Lösungen wird Tellur an der Kathode abgeschieden.[3]) Zum Theil verbindet sich dabei der an der Kathode noch auftretende Wasserstoff mit dem Tellur.[4])

Thallium.

Thalliumsulfat in alkalischer Lösung giebt an der Kathode metallisches Thallium, in neutraler Thallium und Wasserstoff, in saurer nur Wasserstoff, wenn die Ströme einigermaassen dicht sind.[5])

Thalliumnitrat verhält sich wie Thalliumsulfat

Dreifach Schwefelthallium, Tl_2S_3, leitet kaum.[6])

Uran.

Uranoxychlorid giebt nach HITTORF an der negativen Elektrode Uranoxydul, UO_2, an der positiven Chlor, so dass UO_2 das Kation ist, und hier ein Fall vorliegt, wo der Sauerstoff in Verbindung mit einem anderen Element zur Kathode wandert.[7])

Vanadium.

Vanadinsäure leitet geschmolzen nach HITTORF vermuthlich nicht.[8])

Vanadinoxychlorid, $VdOCl_3$, in wässriger Lösung giebt an der Kathode Vanadiumoxyd, Vd_2O_3 (wie Uranoxychlorid).[9])

---

[1]) BERZELIUS u. PONTIN, GILB. Ann. 36, pag. 247. 1816; BUNSEN, POGG. Ann. 91, pag. 619. 1854.

[2]) G. WIEDEMANN, El. II, pag. 522. 1883.

[3]) SCHUCHT, Chem. News 47, pag. 209. 1883; s. Beibl. 7, pag. 546. 1883.

[4]) SCHUCHT, Zeitschr. für. analyt. Chem. 22, pag. 485. 1883.

[5]) SCHUCHT, Chem. News 47, pag. 209. 1883.

[6]) GLADSTONE u. HILBERT, Lum. él. 30, pag. 538. 1888.

[7]) HITTORF, POGG. Ann. 106, pag. 390. 1859.

[8]) HITTORF, WIED. Ann. 4, pag. 404. 1878.

[9]) SCHUCHT, Chem. News 47, pag. 209. 1883; GORE, Proc. Roy Soc. 36, pag. 331. 1884; Chem. News 49, pag. 205. 1884.

Vanadiumoxyd, (Vd_2O_3), in verdünnter Schwefelsäure elektrolysirt, bildet schwefelsaures Vanadintrioxyd, ($Vd_2O_3(SO_3)_4 + 9H_2O$).[1])

Wasserstoff.

Chlorwasserstoffsäure[2]) }
Jodwasserstoffsäure[3]) } in wässriger Lösung geben an der negativen
Cyanwasserstoffsäure }
Elektrode H, an der positiven Cl resp. J, resp. CN, falls die Elektroden nicht angreifbar sind. Bei sehr verdünnter Lösung von ClH wirkt das entstehende Cl auch auf das Lösungswasser ein, bildet ClH und lässt Sauerstoff frei werden.

Wasserstoffsuperoxyd wird selbst nicht durch den Strom zersetzt, vielmehr das in der Lösung enthaltene schwefelsaure Wasser.[4])

Jodsäure. Bei der Elektrolyse des Jodsäurehydrats tritt an der Anode 1 Aequivalent Sauerstoff, an der Kathode $\frac{1}{5}$ Aequivalent Jod auf. Letzteres ist aber nur sekundär durch das eigentliche Ion Wasserstoff abgeschieden. Die Elektrolyse der Jodsäure geht nach der Formel $H + (JO_5 + O)$ vor sich.[5])

Schwefelsäure. Die Ionen sind H und $SO_3 + O$. In verdünnter Lösung tritt H und O als Kation und Anion frei auf. Bei concentrirter Schwefelsäure reducirt der Wasserstoff die Schwefelsäure an der Kathode und es erscheint Schwefel und wenig Wasserstoff, namentlich bei gesteigerter Temperatur. Bei 90° erhält man nur Schwefel. Besteht die Kathode aus Silber, so bildet sich dann Schwefelsilber. Auf der Anode entsteht Sauerstoff und SO_3, der dann mit der Anode eventuell schwefelsaure Salze bildet. Diese lösen sich entweder in der Lösung auf (Blei, Zink), oder es bildet sich ein Ueberzug (Kupfer) auf der Anode.[6])

Schweflige Säure. Die Ionen sind H und $SO_2 + O$. Auch hier scheidet der Wasserstoff zum Theil Schwefel an der Kathode ab und bildet auch hydroschweflige Säure, SO_2H_2. Der Sauerstoff an der Anode oxydirt die schweflige Säure zu Schwefelsäure.[7])

Der hier und bei der Schwefelsäure an der Kathode abgeschiedene Schwefel löst sich nicht in Schwefelkohlenstoff.[8])

Schwefelwasserstoff giebt an der positiven Elektrode primär Schwefel von gewöhnlicher Art.

Selenige Säure hat die Ionen H und $SeO_2 + O$. An der Kathode reducirt der Wasserstoff die Säure und Selen scheidet sich sekundär ab. An der Anode oxydirt der Sauerstoff die selenige Säure zu Selensäure.

Selenwasserstoff giebt an der Anode Schwefel, an der Kathode H.

Orthophosphorsäure hat die Ionen H und ($PO_4 + O$). Der Wasserstoff

---

1) BRIERLEY, Journ. Chem. Soc. 288, pag. 822. 1886.

2) BUNSEN, POGG. Ann. 100, pag. 64. 1854.

3) FARADAY, Exp. Res. No. 767 u. 771. 1834.

4) SCHÖNE, Ann. Chem. Pharm. 197, pag. 137. 1879. G. WIEDEMANN, El. II, pag. 527. 1883.

5) HITTORF, l. c. BUFF, Ann. Chem. Pharm. 110, pag. 265.

6) HENRY, GILB. Ann. 6, pag. 370. 1800; CRUIKSHANK, GILB. Ann. 7, pag. 106. 1801; SIMON, GILB. Ann. 8, pag. 35. 1801; HISINGER u. BERZELIUS, GILB. Ann. 27, pag. 301. 1807; R. WEBER, POGG. Ann. 156, pag. 533. 1875; GEUTHER, Ann. Chem. Pharm. 109, pag. 129. 1859; WARBURG, POGG. Ann. 135, pag. 114. 1868; LEON, Lum. él. 39, pag. 29. 1891.

7) FARADAY, Exp. Res. No. 155. 1834; GUERROULT, Compt. rend. 85, pag. 225. 1877.

8) BERTHELOT, Compt. rend. 44, pag. 318. 1857.

reducirt an der Kathode die Säure und Phosphor wird frei, der sich mit den Metallen zu Phosphormetallen verbindet.[1])

Salpetersäure in sehr verdünnter Lösung giebt an der Kathode Wasserstoff. In concentrirter reducirt der Wasserstoff die Salpetersäure und bildet Ammoniak, wenn der Strom nicht zu dicht ist. Dabei zeigen die Platinelektroden eigenthümliches Verhalten.[2]) Bei rauchender Salpetersäure wird an der Kathode Ammoniak, an der Anode Salpetersäure sekundär gebildet.

Chromsäure hat die Ionen H und $CrO_3 + O$. An der Kathode entsteht ausser Wasserstoff durch Reduction noch Chrom und Chromoxyd, wodurch die Lösung braun wird. Der Sauerstoff an der Anode enthält Ozon.[3])

Wismuth.

Salpetersaures Wismuthoxyd, $Bi(NO_3)_3$, in wässriger Lösung giebt an der Kathode Wismuth, während sich an der Anode durch sekundäre Processe Wismuthsuperoxyd bildet.[4])

Basisch salpetersaures Wismuthoxyd in weinsaurem Natron und Natronlauge gelöst giebt an der Anode Wismuthsuperoxyd, BiO_2H_2O.[5])

Chlorwismuth mit Salmiak in wässriger Lösung gemischt, giebt an der Kathode eine zusammenhängende Schicht von Wismuth.[6])

Die Trennung des Cu von Wismuth auf elektrolytischem Wege ist von Frankel[7]) untersucht worden.

Auf einer positiven Wismuthplatte in einer Lösung von Aetzkali bildet sich Superoxyd, welcher mit wachsender Dicke die Newton'schen Farben zeigt, und zwar gelb, roth, violett, blau, grün. Dann wird sie farblos, um dann die Newton'schen Farben zweiter Ordnung anzunehmen. Auf einer polirten und abgewaschenen Platte bleiben die Farben dauernd.[8])

Wolfram.

Die Trennung des Hg, Ag, Cd von Wolfram auf elektrolytischem Wege ist von Frankel untersucht worden.[9])

Zinn.

Geschmolzenes Zinnchlorür zwischen Pt-Elektroden elektrolysirt, giebt an der negativen Elektrode Platinzinn, welches schmilzt. An der positiven Elektrode bildet das freiwerdende Cl mit dem Zinnchlorür gasförmiges Zinnchlorid (SnCl).[10])

Zinnchlorid in wässriger Lösung giebt an der Kathode Zinn. Jedoch ist dies nach Hittorf nur ein sekundärer Process. Das Zinnchlorid ist aufzufassen als Lösung von Zinnoxyd in Salzsäure und es wird nur die Salzsäure zersetzt, das Kation H scheidet dann sekundär Zinn ab.[11])

---

1) Davy, Phil. Trans. 1867, pag. 36.
2) Schönbein, Pogg. Ann. 47, pag. 563. 1839; Brester, Arch. néerland 1, pag. 296. 1866.
3) Hittorf, l. c. Geuther, Ann. Chem. Pharm. 199, pag. 314. 1856; St. Edmo, Compt. rend. 59, pag. 291. 1864.
4) Fischer, Kastner's Archiv 16, pag. 219. 1829.
5) Wernicke, Pogg. Ann. 141, pag. 109. 1870.
6) Bertrand, Compt. rend. 83, pag. 856. 1876; Wieland, Chem. Ber. 17, pag. 1611. 1884.
7) Frankel, Amer. Chem. Journ. 12. 1890.
8) Poggendorff, Pogg. Ann. 74, pag. 586. 1843.
9) Frankel, Amer. Chem. Journ. 12. 1890.
10) Faraday, Exp. Res. § 819. 1834.
11) Hittorf, Pogg. Ann. 106, pag. 337. 1859.



Zink.

Zinkoxyd geschmolzen giebt Zn und O.[1])

Chlorzink in wässriger Lösung giebt an der Kathode Zn, an der Anode Cl, von dem ein Theil mit der Elektrode, wenn sie aus Pt ist, Platinchlorid bildet.

Schwefelsaures Zink in wässriger Lösung giebt an der Kathode Zn, an der Anode bildet das Anion SO_4 durch Wassersetzung SO_4H_2 und O. Das Zink scheidet sich bei schwachen Strömen dicht, bei stärkeren pulverförmig aus. Bei langer Dauer der Elektrolyse wird auch das gebildete SO_4H_2 zersetzt und an der Kathode tritt ausser Zn auch H auf. Besteht die Anode aus Zn, so bildet sich $ZnSO_4$, aber nicht allein, sondern es tritt immer noch Wasserzersetzung auf.[2])

Salpetersaures Zink in wässriger Lösung giebt an der Kathode Zn, an der Anode Salpetersäure und O. Es gilt im Uebrigen dasselbe, was beim schwefelsauren Zink gesagt ist.

Zinksalze in ammoniakalischer Lösung geben an der Kathode reines Zink.[3])

III. Elektrolyse organischer Verbindungen.

Die Elektrolyse organischer Substanzen ist mehr von chemischem als von physikalischem Interesse; auch sind die dabei entstehenden organischen Stoffe in sehr vielen Fällen nicht näher untersucht, ebenso wenig wie die Bedingungen, unter denen sie entstehen. Es soll desshalb für diese Substanzen nur die Literatur angegeben werden.

1) LÜDERSDORFF, POGG. Ann. 19, pag. 77. 1830.
2) BRANDE, POGG. Ann. 22, pag. 308. 1831.
3) GOLDING, BIRD. Journ. für pr. Chemie 60, pag. 310. 1837.
4) CONNEL, POGG. Ann. 36, pag. 487. 1841.
5) MATTEUCCI, Ann. chim. phys. (2) 74, pag. 109. 1840.
6) DANIELL u. MILLER, Phil. Trans. 1844, pag. 57.
7) KOLBE, Ann. Chem. Pharm. 64, pag. 236. 1847; 113, pag. 244. 1860.
8) BRAZIER u. GOSSLETT, Ann. Chem. Pharm. 75, pag. 265. 1850.
9) WÜRTZ, Ann. chim. phys. (3) 44, pag. 291. 1853.
10) GUTHRIE, Ann. Chem. Pharm. 99, pag. 64. 1856.
11) v. BABO, Journ. f. pr. Chemie 72, pag. 73. 1857.
12) WITTICH, Journ. f. pr. Chemie 79, pag. 18. 1858.
13) HITTORF, POGG. Ann. 106, pag. 337. 1859.
14) D'ALMEIDA u. DÉHÉRAIN, Compt. rend. 51, pag. 214. 1860.
15) LAPSCHIN u. TICHANOWITSCH, Bull. St. Petersbourg 4, pag. 81. 1861; Chem. Centralbl. 1861, pag. 613.
16) WERTHER, Journ. f. pr. Chem. 88, pag. 151. 1863.
17) KEKULÉ, Ann. Chem. Pharm. 136, pag. 79. 1864.
18) SCHARLING, Fortschr. d. Physik 1865, pag. 405.
19) DEHN, ibid.
20) BRESTER, Archiv. néerland. des Sciences exactes 1, pag. 296. 1866; Arch. nouv. sér. 28 pag. 60. 1866.
21) BOURGOIN, Ann. chim. phys. (4) 14, pag. 157. 1868; 21, pag. 264. 1870; 22, pag. 361. 1871; Compt. rend. 90, pag. 608. 1880.
22) ROYER, Compt. rend. 69, pag. 1374. 1869; 70, pag. 731. 1870; KOLBE's Journ. 6, pag. 175. 1870.

[1]) TICHANOWITSCH u. LAPSCHIN, Bull. St. Petersburg 4, pag. 80. 1861.
[2]) D'ALMEIDA, Ann. chim. phys. (3) 51, pag. 257. 1856.
[3]) MEYERS, Compt. rend. 74, pag. 198. 1872.



23) KOLBE u. KEMPF, Journ. f. pr. Chemie; KOLBE's Journ. 4, pag. 46. 1871.
24) CARSTANJEN u. AARLAND, Journ. f. pr. Chemie N. F. 4, pag. 376. 1871.
25) AARLAND, Journ. f. pr. Chem. N. F. 6, pag. 265. 1872; 7, pag. 142. 1873.
26) MOORE, Sill. Journ. (3) 3, pag. 171. 1872.
27) BROWN, Chem. Ber. 5, pag. 484. 1872.
28) SLAVIK, Chem. Ber. 7, pag. 1051. 1874.
29) GOPPELSRÖDER, Compt. rend. 81, pag. 944. 1875; 82, pag. 1199. 1876.
30) COQUILLON, Compt. rend. 81, pag. 408. 1875; 82, pag. 228. 1876.
31) BUNGE, Chem. Ber. 3, pag. 911. 1870. 9, pag. 1598. 1876;
32) REBOUL u. BOURGOIN, Compt. rend. 84, pag. 1231. 1877.
33) COPPOLA, Gaz. chim. ital. 8, pag. 60. 1878.
34) v. MILLER, KOLBE's Journ. 19, pag. 328. 1879.
35) RENARD, Ann. chim. phys. (5) 16, pag. 289. 1879; Compt. rend. 82, pag. 562. 1876: Compt. rend. 90, pag. 175 ff.; 92, pag. 965. 1881.
36) DRECHSEL, Journ. pr. Chem. N. F. 20, pag. 378. 1879; 22, pag. 476. 1880; 29, pag. 229. 1884; 34, pag. 135. 1886; Festschrift f. C. LUDWIG. Leipz. 1887.
37) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (5) 16, pag. 450. 1879.
38) GERDES, Dissertation Leipzig 1882.
39) BARTOLI u. PAPASOGLI, N. Cim. (3) 11, pag. 135; 181, pag. 218. 1882; (3) 13, pag. 185. 1883; L'OROSI, 7, Fasc. u. Juni Sept. 1884; Compt. rend. 102, pag. 363. 1886; Gazz. chim. ital. 15, pag. 461. 1886.
40) GORE, Chem. News 50, pag. 150. 1884.
41) BIZZARINI u. CAMPANI, Beibl. 8, pag. 45. 1884.
42) GLADSTONE u. TRIBE, Journ. Chem. Soc. 272, pag. 445. 1885.
43) MILLOT, Compt. rend. 101, pag. 432. 1885; 103, pag. 153. 1886.
44) GOPPELSRÖDER, Reichenberg 1885.
45) HABERMANN, Wien. Monatsh. d. Chemie 7, pag. 529. 1886.
46) GORE, Proc. Birmingh. Soc. (3) 5, pag. 371. 1886.
47) DRECHSEL, Journ. f. pr. Chemie (2) 38, pag. 65. 1888.
48) STEWART, Proc. Edinb. Soc. 1887/88, pag. 399.
49) GOPPELSRÖDER, Mühlhausen 1889.
50) BROWN u. WALKER, Proc. Edinb. Soc. 17, pag. 54. 1889/90; ibid. pag. 295. 1889/90

GRAETZ.

Elektrische Endosmose und Strömungsströme.

A. Elektrische Endosmose.

Neben der elektrolytischen Dissociation und Fortführung der Ionen findet in einer von einem elektrischen Strome durchflossenen Flüssigkeit in gewissen Fällen, nämlich wenn die Flüssigkeit sich in engen Röhren oder Poren befindet, noch eine Fortführung der ganzen Flüssigkeit und auch etwaiger in ihr suspendirter Theile in der Richtung des Stromes oder dieser Richtung entgegen statt.

Am einfachsten ist diese Thatsache zu beobachten, wenn man in ein U-Rohr Wasser bringt und in die Biegung des U-Rohres Watte füllt. Sobald man durch Elektroden den Strom in die beiden Schenkel einleitet, findet ausser der Wasserzersetzung noch eine Bewegung des Wassers statt und zwar in der Richtung des Stromes statt, d. h. an der positiven Elektrode sinkt das Wasser, an der negativen hebt es sich.

Diese Erscheinung wird als elektrische Endosmose oder elektrische Ueberführung bezeichnet, weil sie sich zuerst bei Diaphragmen zeigt, bei denen

auch die gewöhnliche Endosmose leicht stattfindet. Die Thatsache wurde von REUSS 1807 entdeckt,[1] von PORRET 1816 bestätigt,[2] aber erst von G. WIEDEMANN 1852 genauer untersucht,[3] nachdem gelegentlich die Frage von DANIELL, BECQUEREL und ARMSTRONG berührt wurde (s. die Citate in der angegebenen Arbeit von G. WIEDEMANN).

WIEDEMANN fand zunächst qualitativ, dass sich diese Fortführung der Flüssigkeit in der Richtung des Stromes zeigte bei Platten aus Thon, Gyps und bei Blasen, und zwar waren die angewendeten Flüssigkeiten: Wasser, Kupfervitriol, Zinkvitriol, Lösungen von schwefelsaurem Kali und Natron, welche die Erscheinung schwächer zeigten als Wasser, ferner verdünnter Alkohol und auch absoluter Alkohol, welche sie stärker zeigten als Wasser. Verdünnte Schwefelsäure gab die Erscheinung nicht.

Die messenden, quantitativen Versuche wurden mit einem Apparat ausgeführt, der aus einem weiten Glassgefäss bestand, in dessen Innern eine cylindrische Thonzelle stand. Um die Thonzelle herum befand sich aussen die eine (cylindrische) Elektrode, in ihr stand die zweite cylindrische Elektrode.

An die Thonzelle war oben eine kleine tubulirte Glasglocke angekittet, durch deren Oeffnung ein senkrechtes Rohr mit einem horizontalen Ansatzrohr ging. Bei Stromdurchgang stieg die Flüssigkeit in dem senkrechten Rohr in die Höhe, floss durch das Ansatzrohr seitlich aus und wurde in einem gewogenen Gefäss aufgefangen und gewogen. Es ergab sich als erstes Gesetz:

I. Die Menge der in gleichen Zeiten durch den galvanischen Strom in den Thoncylinder hineingeführten Flüssigkeit ist der Intensität des Stromes direkt proportional.

War die Stromstärke (in willkürlichem Maass) i, die in je $\frac{1}{4}$ Stunde ausgeflossenen Mengen der Flüssigkeit m, so ergab sich $\frac{m}{i}$ für jede Flüssigkeit und jeden Thoncylinder constant.

1) Destillirtes Wasser.

i	m	$\frac{m}{i}$
144	17·77 *gr*	1·23
108	13·26 „	1·23
83	10.59 „	1·27
60	7·46 „	1·24
48	5·89 „	1·23
36	4·47 „	1·24
29	3·38 „	1·17
	Mittel	1·23

2) Kupfervitriollösung, (20 *gr* ($SO_4Cu + 5H_2O$) auf 100 *gr* Lösung.

i	m	$\frac{m}{i}$
148	3·30 *gr*	2.23
138	3·01 „	2·18
118	2·48 „	2·10
64·5	1.36 „	2·11
	Mittel	2·16

[1]) REUSS Mém. de la société des naturalistes à Moscou 2, pag. 327. 1809.
[2]) PORRET, GILB. Ann. 66, pag. 272. 1816.
[3]) G. WIEDEMANN, POGG. Ann. 87, pag. 321. 1852.



3) Kupfervitriollösung, 7·27 Grm. ($SO_4Cu + 5H_2O$) auf 100 Grm. Lösung.

i	m	$\frac{m}{i}$
817	4·145 *gr*	5·07
687	3·510 „	5·11
660	3·245 „	4·92
636	3·175 „	5·00
432	2·190 „	4·96
		Mittel 5·01.

Die zweite Frage war die, wie die Grösse $\frac{m}{i}$ abhängt von der Oberfläche des benutzten Thoncylinders. Es wurden dazu grössere und grössere Theile der Oberfläche der Thonzelle durch Wachs undurchdringlich gemacht, und es zeigte sich

II. Die von demselben galvanischen Strom in der Zeiteinheit durch den Thoncylinder geführte Flüssigkeitsmenge ist unabhängig von der Grösse der Oberfläche derselben.

Es ergab sich nämlich

1) bei Wasser	$\frac{m}{i}$
Bei ganzer Oberfläche des Thoncylinders . . .	1·23
„ $\frac{3}{4}$ „ „ „ . . .	1·22
„ $\frac{3}{8}$ „ „ „ . . .	1·24
„ $\frac{3}{16}$ „ „ „ . . .	1·10
„ $\frac{1}{16}$ „ „ „ . . .	1·11

2) Bei einer $CuSO_4$-Lösung.	$\frac{m}{i}$
Bei ganzer Oberfläche des Thoncylinders . . .	2·30
„ $\frac{2}{3}$ „ „ „ . . .	2·31
„ $\frac{1}{3}$ „ „ „ . . .	2·35
„ $\frac{1}{6}$ „ „ „ . . .	2·28
„ $\frac{1}{12}$ „ „ „ . . .	2·31

In ähnlicher Weise ergab sich

III. Der Quotient $\frac{m}{i}$ ist unabhängig von der Dicke der Thonplatte.

Es wurde z. B. eine Platte durch Abschaben in der Dicke verringert und es ergab sich bei der

Dicke = 4·3 *mm*	3·9 *mm*	2·8 *mm*
$\frac{m}{i}$ = 1·87 „	1·92 „	1·91 „

Um verschiedene Flüssigkeiten zu studiren und mit einander vergleichen zu können, musste der Einfluss der bei verschiedenen Flüssigkeiten verschiedenen Reibung, welche für sich schon eine Verschiedenheit der ausfliessenden Mengen bedingt, eliminirt werden.

Zu dem Zwecke wurde nicht die Menge der ausfliessenden Flüssigkeit beobachtet, sondern es wurde der hydrostatische Druck gemessen, welcher nothwendig war, um die Flüssigkeit gerade am Ausfliessen zu hindern. Es wurde daher an das Ansatzrohr des früheren Apparates ein Manometer angesetzt. Das Quecksilber in diesem steigt so lange in dem entfernten Schenkel in die Höhe, bis sein Druck gerade so viel Flüssigkeit zurücktreibt, als der Strom heraustreibt. Die Grösse des hydrostatischen Drucks giebt direkt ein Maass für den osmotischen Druck des Stromes.

Es zeigte sich auch hier zunächst, dass **die Drucke den Stromstärken proportional sind.**

Bei drei verschiedenen $CuSO_4$-Lösungen ergaben sich folgende Druckhöhen *h* bei den angewendeten Stromstärken *i*.

1) 19 *gr* $CuSO_4 + 5H_2O$ in 100 *gr* Lösung.

i	*h*	$\frac{h}{i}$
128	176·5 *mm*	1·38
109	147·5 „	1·35
97	132·1 „	1·37
73	100·5 „	1·38
65·3	89·0 „	1·36
58·3	80·5 „	1·38
45	61·0 „	1·36
26·5	37·5 „	1·41
14·3	19·5 „	1·36
	Mittel	1·37

2) 9·3 *gr* $CuSO_4 + 5H_2O$ in 100 *gr* Lösung.

i	*h*	$\frac{h}{i}$
67	132·0 *mm*	1·97
60	122·0 „	2·03
39	78·0 „	2·00
32	62·5 „	1·95
15·5	30·0 „	1·94
	Mittel	1·98

3) 3·4 *gr* $CuSO_4 + 5H_2O$ in 100 *gr* Lösung.

i	*h*	$\frac{h}{i}$
44	161 *mm*	3·66
40	148 „	3·70
28	112 „	4·00
24	89·5 „	3·73
20	77·0 „	3·85
	Mittel	3·80

Durch Veränderung der Oberfläche und der Dicke der Thonzellen ergab sich:

Die Druckhöhen, bis zu welchen die Flüssigkeiten unter dem Einfluss desselben galvanischen Stromes ansteigen, sind unter sonst gleichen Verhältnissen der freien Oberfläche des Thoncylinders umgekehrt und der Dicke des Thoncylinders direkt proportional.

Aus einer Anzahl von Versuchen mit Kupfervitriollösungen verschiedenen Gehalts, deren specifischer Widerstand gemessen wurde, ergab sich, **dass die Druckhöhen den specifischen Widerständen direkt proportional sind.**

In der folgenden Tabelle giebt *r* ein Maass für den specifischen Widerstand von $CuSO_4$-Lösungen, deren Gehalt an krystallisirtem $CuSO_4 + 5aq$ unter $\frac{g}{g}$ steht. Die übrigen Bezeichnungen sind dieselben, wie oben.

$\mathfrak{s}$	r	$\frac{h}{i}$	$\frac{h}{ir}$
16·25	18·0	1·35	7·50
9·22	27·0	1·98	7·33
6·6	32·5	2·44	7·50
4·4	55·5	3·79	6·83
1·8	100·0	6·86	6·80
		Mittel	7·19

Das Resultat aller dieser Versuche ist also:

Die Kraft, mit welcher ein galvanischer Strom eine in seinen Kreis eingeschaltete Flüssigkeit durch eine Wand mit gegebener Oeffnung von der positiven zur negativen Elektrode hinüberführt, wird durch eine Druckhöhe h gemessen, die der Intensität des Stromes i, dem specifischen Leitungswiderstand der Flüssigkeit r, der Dicke der Wand d direkt und der Oeffnung der Wand O umgekehrt proportional ist:

$$h = c\frac{ird}{O}.$$

Da $\frac{ird}{O}$ gleich der Potentialdifferenz e des elektrischen Stromes zu beiden Seiten der Oeffnung O von der Dicke d ist, so folgt

$$h = ce.$$

Die Druckhöhe ist der Spannungsdifferenz zu beiden Seiten der Thonzelle proportional.

Diese Versuche wurden nach derselben Anordnung, aber ausführlicher, von FREUND wieder aufgenommen[1]). Da die Concentration der Lösungen bei längerem Stromdurchgang sich ändert, so wurden sowohl die Concentrationen derselben als die Leitungsfähigkeiten vor Beginn des Versuches (u und k_u), so wie nach Schluss des Versuches ausserhalb der Thonzelle (a und k_a), und innerhalb der Thonzelle (i und k_i) gemessen. Die Stromstärken J sind in AMPÈRE umgerechnet.

$CuSO_4$-Lösungen.

		Concentration	$k\,10^8$	J Amp.	H mm	$\frac{Hk}{J}$
1	u	2·80	119·48	0·29379	77·10	3135·6
	i	2·57	112·35			2948·4
	a	2·93	123·15			3245·0
2	u	5·76	215·41	0·45328	74·67	3549·0
	i	5·23	199·13			3281·1
	a	5·61	211·14			3478·2
3	u	9·05	325·02	0·65311	68·00	3384·0
	i	8·34	309·38			3221·1
	a	9·33	333·31			3470·3
4	u	3·01	126·27	0·28437	75·45	3350·2
	i	2·79	119·36			3165·3
	a	3·10	128·85			3418·6
5	u	6·06	217·68	0·39243	64·80	3594·5
	i	5·63	204·79			3381·7
	a	6·30	225 06			3716·4
6	u	8·55	231·66	0·47358	55·29	3288·5
	i	8·17	269·71			3148·9
	a	8·75	287·00			3350·8

[1]) FREUND, WIED. Ann. 7, pag. 53. 1879.

		Concentration	$k\,10^8$	J Amp.	H mm	$\frac{Hk}{J}$
7	*u*	2·83	104·93	0·23656	64·24	2848·5
	i	2·76	103·01			2797·4
	a	2·96	108·29			2940·7
8	*u*	2·82	108·02	0·27419	73·40	2892·3
	i	2·57	101·32			2712·1
	a	2·94	111·50			2985·5

$ZnSO_4$-Lösungen.

		Concentration	$k\,10^8$	J Amp.	H mm	$\frac{Hk}{J}$
1	*i*	9·505	276·49	0·46500	48·64	2892·1
	a	10·608	298·37			3121·2
2	*i*	14·543	367·27	0·60334	52·30	3183·6
	a	15·433	377·41			3271·6
3	*i*	19·557	419·90	0·64170	57·64	3771·7
	a	20·310	426·23			3828·5
4	*i*	19·645	420·58	0·62911	58·10	3884·2
	a	20·213	426·02			3934·5
5	*i*	10·739	306·49	0·51540	52·22	3327·5
	a	10·468	301·34			3053·1
6	*i*	5·435	181·35	0·35634	53·38	2716·6
	a	5·814	190·54			2854·3
7	*i*	5·381	181·85	0·37722	54·55	2623·6
	a	6·124	200·70			2902·2
8	*i*	1·727	66·3	0·18970	52·94	1855·8
	a	1·993	76·3			2129·3
9	*i*	13·607	356·92	0·57104	46·83	2927·0
	a	14·786	374·73			3073·1
10	*i*	24·447	447·65	0·64963	59·43	4095·3
	a	25·770	439·62			4021·8
11	*i*	19·164	426·09	0·64813	53·96	3547·2
	a	20·740	438·09			3647·0

$3\,Cu(NO_3)_2$-Lösungen.

		Concentration	$k\,10^8$	J Amp.	H mm	$\frac{Hk}{J}$
1	*u*	6·806	67·98	0·12359	31·93	1756·4
2	*u*	1·878	148·59	0·25517	22·45	1307·3
3	*u*	4·060	291·86	0·39698	10·74	789·6
	i	3·372	246·98			668·2
	a	4·367	311·89			843·8
4	*u*	1·878	150·44	0·25330	18·78	1112·8
	i	1·252	102·77			761·9
	a	2·124	166·57			1234·9
5	*u*	0·806	69·96	0·13355	27·02	1415·4
	i	0·597	53·80			1088·5
	a	0·879	75·66			1530·7

$4\,Zn(NO_3)_2$-Lösungen.

		Concentration	$k\,10^8$	J Amp.	H mm	$\frac{Hk}{J}$
1	*i*	0·93	73·60	0·09024	19·14	1561
	a	0·98	76·47			1622
2	*i*	2·02	154·81	0·52158	32·81	974
	a	2·60	193·50			1217
3	*i*	3·62	256·65	0·60947	16·62	700
	a	4·43	303·70			828
4	*i*	2·23	171·54	0·44070	29·74	1158
	a	2·42	178·80			1207
5	*i*	0·84	70·27	0·26922	46·13	1204
	a	0·01	80·80			1384
6	*i*	5·10	309·75	0·41812	8·32	617
	a	5·54	357·30			711

Aus diesen Versuchen ergiebt sich

1) Für $CuSO_4$-Lösungen ist $Q = \frac{Hk}{J}$ unabhängig von der Concentration.

2) Für $ZnSO_4$-Lösungen nimmt Q mit wachsendem Salzgehalt zu.

3) Für $Cu(NO_3)_2$- und $Zn(NO_3)_2$-Lösungen nimmt Q mit wachsendem Salzgehalt rasch ab.

4) Für sehr verdünnte Lösungen fallen die Grenzwerthe von Q für SO_4Cu, SO_4Zn, $(NO_3)_2Cu$ zusammen.

Ausserdem hängt Q wesentlich von der Temperatur ab.

Die Auffassung von G. Wiedemann, dass die elektrische Endosmose eine direkte Wirkung des Stromes, wurde jedoch mehrfach bestritten [von Graham[1]), Breda und Logemann[2]), Matteucci[3])] und zwar insbesondere desshalb, weil es weder Wiedemann noch anderen gelungen war, dieselben Erscheinungen ohne Diaphragmen nachzuweisen.

Diese Lücke wurde durch die Versuche von Quincke ausgefüllt[4]). Quincke arbeitete mit sehr hohen Potentialen, er wendete Leydener Flaschen oder vielpaarige Hydroketten an.

Ein U-förmiges Thermometerrohr wird mit Wasser gefüllt, Platindrähte werden eingesenkt und diese mit den Belegungen einer geladenen Leydener Flasche verbunden. Dann sinkt die Flüssigkeit, wie man durch ein Mikroskop erkennt, in dem Schenkel, der mit der positiven Belegung verbunden ist, und steigt in dem andern.

Etwas grösser und bequemer messbar wurden die Ausschläge dadurch gemacht, dass die Capillare horizontal, aber etwas nach oben geneigt, aufgestellt wurde und mit einem Gefäss mit constantem Niveau in Verbindung war. Die Veränderung im Stande des Endmeniskus wurde durch ein Mikroskop gemessen. Die Stärke des angewendeten Entladungsstromes der Leydener Batterie wurde durch die Zahl der Funken q einer Maassflasche gemessen. Es bedeutet im Folgenden Δh die Steighöhe des Meniskus in Millimetern, r den Radius der

1) Graham, Phil. Mag. 8, pag. 151. 1854.

2) Breda und Logemann, Pogg. Ann. 100, pag. 149. 1857.

3) Matteucci, Compt. rend 51, pag. 914. 1860.

4) Quincke, Pogg. Ann. 113, pag. 513. 1861.

Röhre, L ihre Länge. Die Steighöhen wurden gemessen, indem einmal der positive Strom, dann der negative Strom in der Richtung zum Endmeniskus hinfloss. Im letzteren Fall trat statt des Steigens ein Sinken ein oder umgekehrt. Wasser bewegte sich stets in der Richtung des Stromes.

1) Die Abhängigkeit des Δh von q giebt folgende Beobachtungsreihe

q	Δh
60	2·091
40	1·456
30	1·008
20	0·685
10	0·323
5	0·166

Bei derselben Batterie ist also die Steighöhe proportional der angehäuften Elektricitätsmenge, und dasselbe gilt auch, wenn dieselbe Elektricitätsmenge auf einer verschiedenen Zahl von Flaschen angehäuft, ihre Dichtigkeit also verschieden ist.

2) Um zu untersuchen, wie Δh abhängt von der Länge der durchströmten Flüssigkeitssäule, wurden drei Elektroden 1, 2, 3 in die Capillare eingeführt und der Strom einmal zwischen 1 und 2 (Steighöhe Δh_{12}), dann zwischen 2 und 3 (Δh_{23}) und zwischen 1 und 3 (Δh_{13}) gesendet. Es ergab sich, wenn Δh in Skalentheilen eines Okularmikrometers $\left(1\, sec = \frac{1}{22 \cdot 9}\, mm\right)$ ausgedrückt wird:

q	Δh_{12}	Δh_{23}	Δh_{13}	$\Delta h_{12} + \Delta h_{23}$
60	24·88	44·06	73·67	68·88
— 60	— 28·23	— 31·72	— 60·58	— 59·95
40	13·00	27·70	44·74	40·70
— 40	— 17·98	— 24·57	— 40·80	— 42·55
20	6·08	8·6	13·47	15·68
— 20	— 10·5	— 11·27	— 20·09	— 21·77

Die Steighöhe ist also proportional der Länge der von der Elektricität durchflossenen Flüssigkeitsstrecke.

3) Um die Abhängigkeit des Δh von dem Radius des Rohres zu finden, wurde ein Rohr aus zwei Theilen zusammengesetzt, einem weiteren 1, 2 vom Durchmesser 0·8908 *mm* und von einem engeren 2, 3 vom Radius 0·5492 *mm*. Der Strom wurde bald durch 1, 2, bald durch 2, 3 gesendet. Es ergab sich

q	Δh_{12}	Δh_{23}
10	3·50	50·52
— 10	— 2·95	— 48·90
5	1·92	30·18
— 5	— 1·43	— 25·15

Die Steighöhen sind also viel grösser, wenn die Elektricitätsmenge durch Flüssigkeitssäulen von kleinerem Querschnitt fliesst. Die Querschnitte verhalten sich wie 2·765 : 1, die Steighöhen wie 16·17 : 1.

4) Es wurde dann die Oberfläche des weiteren Rohres dadurch vergrössert, dass ein Stäbchen vom Durchmesser 0·7272 in dasselbe eingeschoben wurde, so dass dieser Theil (1, 2) einen ringförmigen Querschnitt hatte, der nur 0·865 von dem des engeren Rohres war. Die Steighöhen sind hier in der Einheit $\frac{1}{8 \cdot 78}$ *mm* angegeben:



q	Δh_{12}	Δh_{22}
20	48·62	1·72
— 20	— 50·60	— 1·92
10	21·34	0·64
— 10	— 23·32	— 0·80

Mit der Grösse der Röhrenoberfläche nimmt also die Steighöhe bedeutend zu.

5) Für reinen Alkohol erhält QUINCKE dieselben Resultate, auch in Bezug auf den Sinn der Bewegung.

Zusatz von Salzen und Säuren zu reinem Wasser vermindert die Steighöhe bedeutend.

6) Durch Anwendung einer Batterie von 80 GROVE'schen Elementen und Messung der Stromstärke wurden die von WIEDEMANN gefundenen Gesätzmässigkeiten bestätigt, dass die Steighöhe proportional der Stromintensität ist und bei verschiedener Länge der Flüssigkeitssäule proportional der angewendeten elektromotorischen Kraft ist.

Ferner zeigte sich, dass die Steighöhe, bei gleicher elektromotorischer Kraft, dem Quadrate des Röhrenradius umgekehrt proportional ist.[1])

Bezeichnet Δh wieder die Steighöhe, φ die Steigung des Steigrohres gegen den Horizont, n die Anzahl der Elemente, r den Röhrenradius, so ist

$$b = \frac{1}{22\cdot 9} \frac{r^2}{n} \Delta h \sin \varphi$$

die vertikale Höhe, um welche 1 GROVE das Wasser in einem Rohr von $r = 1\ mm$ hebt. Es ergab sich in dem zweitheiligen Rohr (3) (R ist der Radius des Steigrohrs):

$2r$	$2R$	n	Δh	b
0·376 *mm*	0·376	81	20·15 *sec*	0·00006066 *mm*
0·376 „	0·376	78	19·508 „	0·00005947 „
0·376 „	0·376	4	18·075 „	0·00005546 „
0·897 „	0·897	4	7·335 „	0·00006398 „
0·897 „	0·897	4	5·850 „	0·00006011 „
0·897 „	0·897	80	5·875 „	0·00005969 „
1·775 „	0·376	78	0·940 „	0·00006443 „
1·888 „	1·888	78	2·385 „	0·00005486 „
1·990 „	1·888	78	2·310 „	0·00005961 „
			Mittel	0·00005974 „

Bei ringförmigen Röhren ist die Steighöhe viel grösser und nimmt bei demselben Querschnitt, mit der Grösse der inneren Röhrenoberfläche zu.

7) Um den Einfluss der Substanz des Rohres zu untersuchen, wurde es innen mit einer dünnen Schellackschicht oder mit einer Silberschicht überzogen.

Die Ueberführungszahl b ergab sich für solche Schellackröhren grösser als für Glas, nämlich

$$b = 0\cdot 00008285$$
$$7561$$
Mittel $0\cdot 00007925$

In einer innen versilberten Röhre ergab sich im Mittel

$$b = 0\cdot 000040$$

also kleiner als bei Glas.

[1]) QUINCKE, l. c., pag. 541. Das Wort »umgekehrt« ist im Original durch einen Druckfehler ausgefallen.

8) Für Alkohol (zwei Sorten reinen Alkohols) ergab sich in Glas

Alkohol No. 2 $b = 0·00002773$

„ No. 1 $b = 0·00003415$.

9) Auch bei dünnen Spalten zwischen zwei Glasplatten, sowie bei Sprüngen in Gläsern liess sich diese Endosmose nachweisen.

10) Ein sehr wichtiges Resultat war ferner das, dass QUINCKE Flüssigkeiten fand, welche in entgegengesetzter Richtung fortgeführt wurden, als der Strom fliesst.

Eine bestimmte Sorte Alkohol (No. 3), wahrscheinlich etwas organisch verunreinigt, zeigte negative Fortführung durch den constanten Strom einer Batterie, oder auch bei Flaschenströmen. Es war z. B. in 3 Versuchen

q	Δh	Δh	Δh
5	− 6·03	− 6·28	− 6·23
− 5	5·87	6·03	6·13
10	− 10·60	− 10·93	− 11·67
− 10	10·53	11·27	12·37
20	− 21·54	− 21·53	− 20·65
− 20	21·09	22·57	23·37
30	− 33·23	− 33·33	—
− 30	33·08	32·58	—
40	− 44·14	—	—
− 40	42·50	—	—

Dabei zeigten sich alle ermittelten Gesetze hier ebenso gültig wie bei Flüssigkeiten, die in der Richtung der positiven Elektricitätsströmung fortgeführt werden.

11) Terpentinöl in einer Glasröhre zeigt positive Fortführung, dagegen in einer mit Schwefel bekleideten Röhre negative (bei Flaschenströmen).

Schwefelkohlenstoff zeigte in den meisten Glasröhren positive, in einer bestimmten negative Fortführung.

Auch in dem WIEDEMANN'schen Apparat mit Thonzellen zeigte Terpentinöl bei Flaschenströmen negative Ueberführung.

Fortführung suspendirter Theilchen durch den Strom.

Mit der Fortführung der Flüssigkeiten durch den Strom hängt eine andere Klasse von Erscheinungen zusammen, nämlich die Bewegung suspendirter Theilchen in der Flüssigkeit in Folge des Stromdurchganges. Derartige Beobachtungen wurden schon von REUSS (l. c.), FARADAY[1]), ARMSTRONG[2]), HEIDENHAIN und JÜRGENSEN[3]), DU BOIS-REYMOND[4]) gemacht. QUINCKE (l. c.) untersuchte die Thatsachen und die Bedingungen, unter denen sie auftreten, genauer. In das Ueberführungsrohr der früheren Versuche von 100 *mm* Länge und 0·4 *mm* Durchmesser brachte er destillirtes Wasser und einige Stärkekörnchen, die darin suspendirt waren. Die Bewegung der Stärkekörnchen wurde durch ein Mikroskop beobachtet. Bei Durchleitung des Stromes von einer Elektrisirmaschine, einer Leydener Flasche, eines Inductionsapparates oder einer constanten Batterie, sieht man nun, wenn die Intensität schwach ist, die Theilchen an der Röhrenwand

---

1) FARADAY, Exp. Res. No. 605 und 1572.

2) ARMSTRONG, POGG. Ann. 10, pag. 354. 1843.

3) HEIDENHAIN und JÜRGENSEN, Archiv für Anatomie und Physiologie von REICHERT und DU BOIS-REYMOND 1860, pag. 573.

4) DU BOIS-REYMOND, Berl. Ber. 1860, pag. 895.

sich im Sinne des positiven Stromes, die in der Mitte der Röhre sich im Sinne des negativen Stromes bewegen. Bei stärkerem Strom behalten die mittleren Theilchen ihre Richtung bei, während die an der Wand nun auch in der Richtung des negativen Stromes sich bewegen.

Ebenso wie Stärke wandern eine Reihe anderer Stoffe, in fein vertheiltem Zustand, in der Richtung des negativen Stromes, wenn sie im Wasser suspendirt sind, nämlich:

Platin, Gold, Kupfer, Eisen, Graphit, Quarz, Feldspath, Braunstein, Asbest, Schmirgel, gebrannter Thon, Porcellanerde, Sauerstoff, Wasserstoff, atmosphärische Luft, Schwefel, Schellack, Seide, Baumwolle, Stärke, Lycopodium, Carmin, Papier, Federkiel, Elfenbein, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Kohlensäure, Elayl.

In Terpentinöl gehen die meisten Substanzen umgekehrt wie in Wasser, nämlich in Richtung des positiven Stromes. Nur Schwefel bewegt sich auch hier in Richtung des negativen Stromes.

Es wurden dann durch ein Glasmikrometer und einen Chronometer die Geschwindigkeit von Lycopodiumtheilchen in Wasser bei verschiedener Stromintensität bestimmt. Die Geschwindigkeiten sind umgekehrt proportional den in der folgenden Tabelle angegebenen Zeiten T, in welchen 5 Skalentheile des Mikrometers durchlaufen wurden. J ist die Stromintensität.

No.	T	J	$\frac{JT}{100}$
1	53·32 *sec*	40·43	21·56
2	23·52 „	99·77	23·47
3	20·54 „	115·72	23·77
4	8·21 „	298·10	24·46

Da die Zahlen in den letzten Columnen nahezu constant sind, so folgt, dass die Geschwindigkeit der Theilchen proportional der Stromintensität ist, unabhängig von ihrer Entfernung, von den Elektroden und unabhängig von der angewendeten elektromotorischen Kraft.

Es wurde ferner der Strom einer Leydener Batterie hindurchgesendet und der Weg der Theilchen beobachtet, wenn eine bestimmte Elektricitätsmenge q hindurchging und zwar, wenn einmal die ganze Flüssigkeit 460 *mm* (w_1), das andere Mal 230 *mm* (w_2) lang war. Es ergab sich

q	w_1	w_2	q	w_1	w_2
30	— 12·15	— 12·00	15	— 5·40	— 6·03
— 30	12·60	13·35	— 15	5·60	6·17
25	— 9·85	— 10·00	10	— 3·75	— 3·76
— 25	9·50	9·55	— 10	3·90	3·90
20	— 7·53	— 7·46	5	— 2·02	— 2·20
— 20	8·05	8·02	— 5	2·40	2·40

Daraus folgt, dass die von den Theilchen zurückgelegten Wege proportional der Menge Elektricität sind, die durch die Flüssigkeitssäule strömt, unabhängig von der Länge und von der Oberfläche der Batterie.

Holtz[1]) beobachtete später, dass in allen Fällen, wo eine solche Bewegung

[1]) Holtz, Pogg. Ann. Erg. 7, pag. 440. 1876.



existirte, auch gleichzeitig ein Festkleben der betreffenden Stoffe an einem der Pole stattfand. Lykopodium hängt sich, in Schwefeläther suspendirt, an den negativen Pol, Schwefel, Zinnober, Schwefelantimon an den positiven Pol[1]). Zwischen zwei Spitzen als Elektroden einer Elektrisirmaschine ordnen sich Pulver von Braunstein, Schmirgel, Eisenoxyd in feinen Curven an. Dabei entstehen rotirende Bewegungen. Diese Erscheinungen sind noch nicht völlig aufgeklärt[2]).

B. Strömungsströme.

Die Umkehrung der Erscheinungen der elektrischen Endosmose sind die Strömungsströme. So wie ein elektrischer Strom, der durch eine in einer porösen Wand befindliche Flüssigkeit strömt, diese verschiebt, so erzeugt umgekehrt die Verschiebung einer solchen Flüssigkeit in einem porösen Körper einen elektrischen Strom.

Diese Erscheinung wurde von QUINCKE entdeckt[3]).

Wenn reines Wasser durch einen porösen Körper strömt, so entsteht ein elektrischer Strom.

Zwischen zwei eben abgeschliffenen Glasröhren wurde eine Platte aus gebranntem Thon mit Siegellack befestigt. In den Röhren befanden sich Platinplatten, an welche Platindrähte angelöthet waren, die durch die Röhren hindurch zu einem Galvanometer gingen. Wurde der Apparat mit luftfreiem Wasser gefüllt und das Wasser durch Saugen oder Drücken nach einer Richtung bewegt, so zeigte das Galvanometer einen Strom an, der in der Richtung des Wasserstroms in der Flüssigkeit verlief. Mit dem Aufhören der Flüssigkeitsströmung hörte auch der elektrische Strom auf.

Ausser der Thonplatte wurden als Diaphragmen angewendet

Seide	Schwefel
Leinwand	Gebrannter Thon
Elfenbein	Talk
Glas	Graphit
Sand	BUNSEN'sche Kohle
Kienenholz	Eisen
Lindenholz	Platin
Eichenholz	

Die festen Körper wurden in Pulverform angewandt. Bei allen ergab sich die Richtung des Stromes gleich der der Flüssigkeitsströmung.

Durch Zusatz von Säuren oder Salzlösungen wurde der elektrische Strom nicht in der Richtung verändert, wohl aber bedeutend in der Stärke geschwächt.

Ohne Diaphragma war kein Strom zu erhalten.

Es wurde dann der Druck p, der die Flüssigkeit hindurchtrieb, verändert, wodurch zu gleicher Zeit die Wassermenge m, die pro Minute ausfloss, verändert wurde, und es wurden stets dabei die Ablenkungen s des Galvanometers gemessen. So ergab sich

[1]) Aehnliche Versuche von REITLINGER und KRAUS, Wien. Ber. (2) 46, pag. 376 1863.

[2]) s. WEYL, Archiv für Anatomie und Physiologie von DU BOIS-REYMOND und REICHERT, pag. 713. 1776.

[3]) QUINCKE, POGG. Ann. 107, pag. 1. 1859; 110, pag. 38. 1860. Aehnliche Versuche von BECQUEREL s. in seinem Traité de l'électricité II, pag. 94.

No.	s	m	p
1	64·6	1·153 *gr*	1967 *mm*
2	40·2	0·657 „	1370 „
3	41·6	0·746 „	1380 „
4	59·8	0·988 „	1971 „
5	40·1	0·670 „	1369 „

Das Verhältniss der s, m, p aus je zwei Versuchen ist

	$\frac{s_1}{s_2}$	$\frac{m_1}{m_2}$	$\frac{p_1}{p_2}$
Aus 1 und 2	1·607	1·754	1·436
„ 1 „ 3	1·591	1·546	1·426
„ 4 „ 3	1·441	1·325	1·428
„ 4 „ 5	1·473	1·474	1 438
Mittel	1·528	1·525	1·432

Die Stromintensitäten und die durchgeflossenen Wassermengen verhalten sich also wie die Drucke.

Um die Abhängigkeit der erzeugten Ströme von der Dicke der Diaphragmen zu bestimmen, wurden zwei ähnliche Apparate mit verschiedenen Diaphragmen angewendet, durch welche das Wasser unter gleichem Drucke strömte.

So ergaben sich bei zwei Thonplatten, von den Dicken

$$d_1 = 1·967 \; mm \qquad d_2 = 1·025 \; mm$$

folgende Resultate, in denen E_1 und E_2, die aus den Skalenablesungen berechneten elektromotorischen Kräfte sind

No.	p	m_1	m_2	$\frac{m_1}{m_2}$	$\frac{E_1}{E_2}$
1	1974	1·140 *gr*	1·761 *gr*	1·541	0·9681
2	1959	1·103 „	1·248 „	1·132	0·9884
3	1377	0·799 „	0·749 „	0·937	1·0594
4	1954	1·193 „	1·304 „	0·916	1·1446
5	1402	0·761 „	0·643 „	0·844	1·0780
				Mittel	1·0477

Als ferner gemacht wurde

$$d_1 = 1·640 \; mm \qquad d_2 = 4·682 \; mm,$$

ergab sich

No.	p	m_1	m_2	$\frac{m_1}{m_2}$	$\frac{E_1}{E_2}$
1	1981	3·260 *gr*	0·737 *gr*	4·421	0·956
2	1966	2·276 „	0·708 „	3·215	1·224
3	1974	2·071 „	0·708 „	2·926	1·190
4	1979	1·829 „	0·669 „	2·736	1·168
5	1975	1·564 „	0·617 „	2·536	1·182
6	1435				1·222
7	1393	0·972 „	0·413 „	2·354	1·282
8	1979	1·370 „	0·622 „	2·203	1·074
9	1410	0·835 „	0·392 „	2·129	1·073
10	1981	1·132 „	0·554 „	2·045	1·073
11	1400	0·738 „	0·373 „	1·979	1·065
				Mittel	1·1343

Die elektromotorischen Kräfte sind also unabhängig von der Dicke der Diaphragmen und der Menge der durchfliessenden Flüssigkeit.

In ähnlicher Weise zeigte es sich, dass die elektromotorische Kraft des Diaphragmenstroms unabhängig von der Oberfläche der Thonplatte ist.

Als Resultat dieser Messungen ergiebt sich:

Die elektromotorische Kraft des Diaphragmenstroms ist unabhängig von der Grösse und Dicke der Thonplatten, unabhängig von der durchgeflossenen Wassermenge, aber proportional dem angewandten Druck.

Es wurde dann die Art der Diaphragmen geändert und er wurde die elektromotorische Kraft des Diaphragmenstroms bestimmt bei einem Druck von etwa einer Atmosphäre. Diese elektromotorischen Kräfte sind zum Theil sehr hoch. So ergaben sich, bezogen auf 1 Daniell = 100, für die einzelnen Diaphragmen folgende Zahlen für die elektromotorischen Kräfte:

Schwefel	977·07	Asbest	22·15
Quarzsand	620·49	Porcellanmasse	19·86
Schellack	330·01	Elfenbein	3·10
Seide	115·45	Thierische Blase	1·51
Gebrannter Thon	36·15		

Alkoholzusatz zum Wasser vergrössert die elektromotorische Kraft etwas.

Auch bei diesen Diaphragmenströmen kam es, wie bei der elektrischen Endosmose, darauf an, zu zeigen, dass die Erscheinungen auch in einer capillaren Röhre vorhanden sind, nicht bloss in einem System von Capillaren, wie es ein Diaphragma ist. Dies gelang ZÖLLNER[1]), der die Strömungsströme in einer engen Capillare erzeugte und die QUINCKE'schen Gesetze bestätigt fand. Auch EDLUND[2]) machte — auf Grund anderer Ueberlegungen — Versuche, bei denen Flüssigkeiten durch enge Röhren getrieben wurden, und erhielt so Diaphragmaströme, obwohl er diese nicht als solche ansah. Erst DORN[3]) zeigte, dass die von EDLUND beobachteten Erscheinungen auf Diaphragmenströme zurückgehen. EDLUND[4]) untersuchte dann die Erscheinungen ausführlicher, wobei er hauptsächlich zeigte, dass die Reibung der Flüssigkeiten die Ursache der Erscheinung wahrscheinlich nicht ist.

Genaue messende Versuche über die Strömungsströme bei Capillaren haben zuerst HAGA[5]) und CLARK[6]) angestellt, und zwar mittelst des Quadrantelektrometers. Bei den von HAGA angewandten Capillaren war das POISEUILLE'sche Gesetz immer gültig. Es wurde der Druck D in Millimetern Quecksilber bestimmt und der Ausschlag p am Elektrometer nach Anbringen des Druckes gemessen. Vor der Strömung war gewöhnlich schon eine Potentialdifferenz d vorhanden. Es ist l die Länge der Capillaren, r ihr Radius. P_{100} bedeutet den auf 100 *mm* Druck linear berechneten Ausschlag

---

1) ZÖLLNER, POGG. Ann. 148, pag. 640. 1873. Frühere Versuche von ZÖLLNER über diesen Gegenstand (Ber. d. Sächs. Ges. 24, pag. 640. 1872) enthielten Fehler, welche von BEETZ (POGG. Ann. 146, pag. 486. 1872) aufgedeckt und von ZÖLLNER anerkannt wurden.

2) EDLUND, POGG. Ann. 156, pag. 251. 1875.

3) DORN, POGG. Ann. 160, pag. 56. 1877.

4) EDLUND, WIED. Ann. 1, pag. 184. 1877.

5) HAGA, WIED. Ann. 2, pag. 326. 1877.

6) CLARK, WIED. Ann. 2, pag. 335. 1877.



I. $l = 402$ *mm* $r = 0\cdot348$ *mm*

$D =$	156·5	84·0	120·0
$p =$	38·65	15·2	27·7
$d =$	1·65	1·35	1·4
$P_{100} =$	25·7	24·5	24·3

II. $l = 252$ *mm* $r = 0\cdot348$ *mm*

$D =$	77·6	146·9
$p =$	18·55	35·25
$d =$	0·85	1·25
$P_{100} =$	25·0	24·4

III. $l = 593$ *mm* $r = 0\cdot327$ *mm*

$D =$	250·6	163·2	123·3	166·5
$p =$	115·55	73·05	54·25	74·9
$d =$	0·2	0·35	0·65	0·8
$P_{100} =$	46·1	45·0	44·5	45·3

IV. $l = 493$ *mm* $r = 0\cdot335$ *mm*

$D =$	198·5	100	157·0	97·0
$p =$	90·35	40·75	69·35	41·65
$d =$	1·0	1·5	0·25	0·55
$P_{100} =$	46·0	42·3	44·3	43·5

Es zeigt sich also, dass die Potentialdifferenz proportional dem Druck, unabhängig von der Länge der Röhre, aber abhängig von dem Radius derselben ist.

Den Einfluss des Röhrendurchmessers zeigt folgende Tabelle von Clark, in welcher Q die pro Minute ausfliessende Wassermenge in *ccm*, E die elektromotorische Kraft (in Daniells) der Strömungsströme ist. l ist die Länge, r der Durchmesser der Rohre, beide in *mm*. Wenn für $2r$ zwei Zahlen stehen, bedeuten sie die Durchmesser des elliptischen Querschnitts.

$2r$	l	Q	E
0·2981 0·1380	308·1	1·31	1·707
0·2952	226·3	5·0	1·5712
0·4363 0·2414	215·0	16·73	1·6765
0·6918	112·3	198·6	1·4582
0·7952	142·1	155·3	1·179
1·045	203·9	489·96	1·4478
1·413	224·6	994·75	1·067
7·67	335·0	24147·5	0·2081

Um den Einfluss der inneren Röhrenwand zu untersuchen, wurde dieselbe mit Schellack, Wachs, Fett oder Silber bedeckt. Es ergab sich, wenn l und r ungeändert blieben:

Einfaches Rohr	$E = 1\cdot179$
Dasselbe mit Schellack überzogen	1·643
„ „ Wasser „	1·289
„ „ Fett „	1·631
Einfaches Rohr	$E = 1\cdot4478$
Dasselbe mit Silber bedeckt	0·2584
Einfaches Rohr	$E = 1\cdot4095$
Dasselbe mit Schellack überzogen . . .	1·723

Mit der Zeit nimmt bei allen Röhren die elektromotorische Kraft ab.

Da die Bewegung des Wassers in Röhren eine elektromotorische Kraft erzeugt, so konnte man vermuthen, dass auch in einem freien Strahl, ohne Wände, dasselbe geschieht. Das ist aber nicht der Fall[1].

DORN zeigte ferner, dass auch für Röhren, die nicht dem POISEUILLE'schen Gesetz gehorchen, die elektromotorische Kraft des Strömungsstromes dem Druck proportional ist und dass auch für weite Röhren die Beschaffenheit der inneren Wand von wesentlichem Einfluss auf ihre Grösse ist. Bei einem Ueberzug der Röhre mit weissem Wachs fand DORN sogar eine Umkehrung der Richtung der Strömungsströme, der dann dem Flüssigkeitsstrom entgegen lief.

In Bezug auf die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft und der Stromintensität vom Radius der Röhren fand DORN[2]) einfache Resultate, indem er die verschiedenen Beobachtungen auf gleiche mittlere Geschwindigkeit reducirte. Es zeigte sich so, dass bei gleicher mittlerer Geschwindigkeit die Stromstärke nahe proportional dem Durchmesser ist und also die elektromotorische Kraft demselben umgekehrt proportional ist.

Die Gesammtheit aller dieser Erscheinungen berechtigt zu dem Schluss, dass es nicht die Bewegung des Wassers an sich ist, welche den Strömungsstrom hervorbringt, sondern dass die Quelle der elektromotorischen Kraft an der Berührungsfläche zwischen Flüssigkeit und Wand sich befindet. Dieser Schluss wird bestätigt durch hübsche Versuche von DORN[3]), der zeigte, dass es nur auf die relative Bewegung von Wasser und Wand ankommt. Er liess Glasperlen in einem mit Wasser gefüllten Rohr durch Neigen des Rohres fallen und erhielt so vermittelst eingeschmolzener Elektroden Ausschläge an einem Galvanometer.

Auch Versuche von ELSTER[4]) zeigen, dass nur durch die Berührung von Wasser und Wänden die Ströme entstehen. Er liess freie Wasserstrahlen über geneigte Platten aus verschiedenen Stoffen fliessen und fand, dass dann, aber nur dann, die Strömungsströme auftreten. Dabei konnte er bei derartigen Versuchen leicht sehr verschiedenartige Stoffe anwenden, während man bei Röhren in der Veränderung der Röhrensubstanz ziemlich beschränkt ist.

So erhielt er für die elektromotorischen Kräfte der Strömungsströme E in Daniells ausgedrückt, bei folgenden Substanzen folgende Werthe, wobei J die Stromstärke im Galvanometer (in willkürlichem Maasse) und W der Quotient $\frac{E}{J}$ ist.

	E in Daniells	J	W
Marmor . . .	0·0	0·0	—
Seide . . .	10·66	0·0	—
Achat . . .	40·90	146·9	0·7468
Glimmer . .	41·84	143·4	0·7650
Kautschuk . .	46·87	147·5	0·8420
Glas	66·93	—	—
Wachs . . .	70·40	185·4	1·0356
Porcellan . .	73·04	216·0	0·9241
Schellack . .	102·38	347·0	0·7856

[1]) DORN, WIED. Ann. 5, pag. 31. 1878; ELSTER, WIED. Ann. 6, pag. 553. 1879.
[2]) DORN, WIED. Ann. 9, pag. 513. 1880.
[3]) DORN, WIED. Ann. 10, pag. 70. 1880.
[4]) ELSTER, WIED. Ann. 6, pag. 553. 1879.

Schwefelplatten geben fast dasselbe E wie Glasplatten. Kalkspathplatten ‖ und ⊥Axe verhielten sich gleich.

Nachdem so die Grenzfläche als Sitz der Kraft gefunden ist, sind noch die beiden Ansichten möglich, erstens dass die elektromotorische Kraft von der Reibung herrührt, und zweitens, dass sie eine Wirkung des Contaktes zwischen Flüssigkeit und Wand ist. Erstere Ansicht vertritt zunächst ZÖLLNER, während QUINCKE der letzteren Ansicht zuneigt. Indess ist für eine vollständige mathematische Behandlung dieser Erscheinungen die Entscheidung zwischen diesen Annahmen nicht nöthig. Beide führen darauf, dass zwischen Flüssigkeit und Wand eine Potentialdifferenz existirt. Ob diese durch Contakt oder durch Reibung hervorgebracht wird, ist für die Folgerungen ebenso ohne Belang, wie bei der analogen Frage bei der VOLTA'schen Elektricitätserregung, ob diese durch Contakt oder durch chemische Wirkung verursacht wird. Der tiefere Grund der Erscheinungen ist damit allerdings noch im Dunkeln. Uebrigens spricht gegen die Reibung als eigentliche Ursache dieser Erscheinungen die Thatsache, dass sie auch dann vorhanden sind, wo in Folge der Gültigkeit des POISEUILLE'schen Gesetzes sicher ein Haften zwischen Flüssigkeit und Wand stattfindet.

C. Theorie von v. HELMHOLTZ.

Die beiden Erscheinungen der elektrischen Endosmose und der Strömungsströme wurden schon von QUINCKE[1]) erklärt durch das Zusammenwirken einer elektrischen Ladung der Grenzschichten zwischen Flüssigkeit und Wand und der Reibung der Flüssigkeiten.

Diese Erklärung wurde von v. HELMHOLTZ[2]) in ausführlicher Weise mathematisch in alle Consequenzen verfolgt und es ergab sich daraus eine vollkommene Darstellung aller beobachteten Erscheinungen.

Die Erklärung von v. HELMHOLTZ ist folgende.

Die Flüssigkeit und die Wand stehen in elektrischem Gegensatz, ganz so wie ein Metall und eine leitende Flüssigkeit, oder wie ein Reibzeug und der geriebene Körper. Es besteht also zwischen ihnen eine Potentialdifferenz, sie bilden eine elektrische Doppelschicht zwischen sich aus, längs ihrer Grenzfläche. Dabei ist im Allgemeinen das Potential in der Flüssigkeit positiv, ausser bei den von QUINCKE angegebenen Ausnahmen. Die äusserste Flüssigkeitsschicht haftet an der Wand, während die Flüssigkeit sonst mit innerer Reibung sich bewegt. Ein elektrischer Strom verschiebt die elektrisch geladenen Theile der Flüssigkeit, welche nicht direkt an der Wand anliegen. Durch die Reibung kommen auch die andern Theile des Querschnittes in Bewegung, und so entsteht die elektrische Endosmose.

Wird andererseits durch einen äusseren hydrostatischen Druck die Flüssigkeit bewegt, so werden dadurch auch die inneren Theile der Grenzschicht fortgetrieben. Jenseits der Ausflussenden werden diese von der Wand losgerissen oder an ihr zusammengedrängt. Dadurch wird dort positive Elektricität frei.

Am Anfang des Rohres werden neue Schichten an die Wand treten und positiv werden müssen, wodurch der Rest der Flüssigkeit vor der Anfangsöffnung negativ wird.

Diese Erklärung lässt sich nun in folgender Weise mathematisch behandeln.

---

1) QUINCKE, l. c. POGG. Ann. 113, pag. 583. 1861.

2) v. HELMHOLTZ, WIED. Ann. 7, pag. 337. 1879; Ges. Abh. 1, pag. 855.



I. Elektrische Endosmose.

1) Flüssigkeit durch einen elektrischen Strom fortgetrieben.

Die Axe der Röhre sei die x-Axe, die Geschwindigkeit der Flüssigkeit parallel zu ihr sei u, während $v = 0$, $w = 0$ seien. Dann muss auch $\frac{\partial u}{\partial x} = 0$ sein.

Es sei p der hydrostatische Druck, k^2 die Reibungsconstante, und es sei X die elektrische Kraft, die in Richtung der x auf die Volumeneinheit der Flüssigkeit wirkt, dann ist

$$X - \frac{\partial p}{\partial x} = -k^2 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right). \tag{1}$$

Es sei ferner ε die elektrische Dichtigkeit der äusseren Flüssigkeitsschichten $[\varepsilon = \varphi(yz)]$, J die Stromintensität, σ der specifische Widerstand der Flüssigkeit, Q der Querschnitt der Röhre, φ das elektrische Potential, dann ist

$$X = -\varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \varepsilon \frac{J\sigma}{Q}. \tag{2}$$

Dies in 1 eingetragen giebt zunächst

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{P}{L},$$

wo L die Länge der Röhre und P der Druckunterschied an ihren Enden ist.

Am Rande der Röhre muss $\bar{u} = l \frac{\partial u}{\partial N}$ sein, wenn l der Gleitungscoëfficient ist.

Die Lösung dieser Gleichungen ist

$$u = u_0 + u_1,$$

wobei u_0 die Geschwindigkeit unter hydrostatischem Drucke allein, u_1 die unter dem Einfluss der elektrischen Kraft allein ist. Da

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = -4\pi\varepsilon$$

und

$$\frac{-\varepsilon\sigma J}{Q} = k^2 \left(\frac{\partial^2 u_1}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_1}{\partial z^2} \right)$$

ist, so folgt

$$o = \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \left(\varphi - \frac{4\pi k^2 Q}{J\sigma} u_1 \right),$$

woraus sich ergiebt

$$\varphi - \frac{4\pi k^2 Q}{J\sigma} u_1 = C - \frac{\sigma J}{Q} + by + cz,$$

wo C, b, c Integrationsconstanten sind, von denen b und c gleich Null werden.

Herrscht im Innern der Flüssigkeit das Potential φ_i, am Rande φ_a, so ist

$$\varphi_i = -\frac{\sigma J}{Q} x,$$

$$\varphi_a = -\frac{\sigma J}{Q} x + l \frac{\partial \varphi}{\partial N} + C,$$

also

$$\varphi_a - \varphi_i - l \frac{\partial \varphi}{\partial N} = C,$$

und es ergiebt sich

$$\frac{4\pi k^2 Q}{J\sigma} u_1 = \varphi_i - \varphi_a + l \frac{\partial \varphi}{\partial N}.$$

Wenn $P = 0$ ist, so ist $u_0 = 0$ und die ganze Geschwindigkeit ist u_1. Diesen Fall betrachten wir hier.

Die ausfliessende Flüssigkeitsmenge pro Zeiteinheit wird

$$U_1 = \frac{\sigma J}{4\pi k^2}\left(\varphi_i - \varphi_a + l\frac{\partial \varphi}{\partial N}\right). \tag{3a}$$

Ist ferner A die elektromotorische Kraft, die den Strom J unterhält, so ist

$$A = \frac{J\sigma L}{Q},$$

also

$$U_1 = \frac{QA}{4\pi L k^2}\left(\varphi_i - \varphi_a + l\frac{\partial \varphi}{\partial N}\right). \tag{3b}$$

Diese beiden Gleichungen lassen sich auf die WIEDEMANN'schen Thondiaphragmen anwenden, wenn man diese als System von capillaren Röhren ansieht.

Aus der Gleichung 3b folgt, dass bei einer und derselben Thonplatte und Flüssigkeit die Ausflussmenge

1) proportional dem Potentialunterschiede zu beiden Seiten des Diaphragmas,
2) proportional der Oberfläche der Thonplatte,
3) umgekehrt proportional der Dicke derselben

ist, wie es von G. WIEDEMANN gefunden wurde.

Aus der Gleichung 3a folgt, dass bei derselben Stromintensität die Ausflussmenge unabhängig von Oberfläche und Dicke der Thonplatte ist, wie es auch von WIEDEMANN gefunden wurde.

Nimmt man den Gleitungscoëfficienten $l = 0$ an, so lässt sich aus diesen Versuchen von G. WIEDEMANN $\varphi_i - \varphi_a$ berechnen. Dies ist in folgender Tabelle geschehen.

(Aus den Versuchen von G. WIEDEMANN.)

In 1000 ccm Lösung sind enthalten von	mg	Volumen der übergeführten Flüssigkeit cmm	$\varphi_i - \varphi_a$ in Daniells
	Schwefelsäure		
SO_3	76·56	2800	1·2265
„	47·36	1510	1·2338
	Kupfervitriol		
$CuSO_4 + 5aq$	149·38	13090	1·7717
„	97·544	12210	1·3781
„	89·125	15930	1·6290
	Kupfernitrat		
$Cu(NO_3)_2$	82·258	3010	0·4168
„	71·852	4360	0·4165
„	64·037	6100	0·5089
„	42·010	2540	0·5157
	Silbernitrat		
$AgNO_3$	79·74	5730	1·1964
„	79·46	7600	1·2832
„	29·867	12955	1·8637

2) Drucksteigerung durch elektrische Endosmose.

Wenn ausser dem galvanischen Strom noch ein hydrostatischer Druck auf die Flüssigkeit wirkt, so ist u_0 nicht gleich Null. Im Falle einer kreisförmigen Röhre ist vielmehr

$$u_0 = \frac{P}{4k^2L}(r^2 - R^2) - \frac{lPR}{2Lk^2}.$$

Das pro Zeiteinheit dadurch ausfliessende Volumen ist

$$U_0 = -\frac{\pi PR^4}{8k^2L} - \frac{\pi PR^3 l}{2k^2L}.$$

Ist, wie bei den WIEDEMANN'schen Versuchen, der Druck so gross geworden, dass keine Flüssigkeit mehr ausströmt, so ist

$$U_0 + U_1 = 0.$$

Daraus folgt, wenn wieder $l = 0$ gesetzt wird,

$$o = -\frac{\pi P}{8Lk^2}R^4 + \frac{R^2 A}{4k^2L}(\varphi_i - \varphi_a),$$

also

$$\frac{\pi}{2}PR^2 = A(\varphi_i - \varphi_a).$$

Der Druck P wird also bei gleicher Thonzelle und gleicher Flüssigkeit proportional A, wie WIEDEMANN und wie bei Capillaren auch QUINCKE fand. Die Untersuchungen von QUINCKE ergaben in dieser Bezeichnung

$$\frac{P}{\delta g} = \frac{nb}{R^2},$$

wo b für Wasser $= 0{\cdot}000061$ *mm* ist, n die Anzahl der GROVE'schen Elemente, δ die Dichtigkeit der Flüssigkeit ist. Daraus folgt aus den QUINCKE'schen Versuchen für Wasser an Glas

$$\varphi_i - \varphi_a = 3{\cdot}9346 \text{ Daniells.}$$

Für die ringförmigen Röhren von QUINCKE berechnet sich, wenn der Glasstab an der Wand der Röhre anliegt,

$$U_0 = -\frac{\pi}{2}B(r^4 - \rho^4) + 2\pi B\rho^2 r^2 \psi',$$

wo B eine Constante und

$$\psi' = \frac{\partial \psi}{\partial \sigma}$$

für den Werth $\sigma = \frac{\rho}{r - \rho}$ zu nehmen ist.

Die Function ψ ist

$$\psi_\sigma = \mathit{Limes}_{k=\infty}\left(\sigma \log k - \frac{1}{\sigma + 1} - \frac{1}{\sigma + 2} \cdots - \frac{1}{\sigma + k}\right),$$

also

$$\psi' = \sum_{n=0}^{\infty}\left[\frac{1}{\left(\frac{\rho}{r-\rho} + n - 1\right)^2}\right].$$

Für sehr kleine Werthe von $r - \rho$ wird

$$U_0 = -\frac{5}{6}B(r - \rho)^3(r + \rho),$$

während in demselben Falle U_1 wird

$$U_1 = \frac{A(r^2 - \rho^2)}{4Lk^2}.$$

Daraus ergiebt sich für den Druck

$$P = \frac{6A}{5\pi(r - \rho)^2},$$

falls der Glasstab nicht central liegt. Liegt aber der Glasstab central, so wird

$$U_0 = -\frac{2\pi B}{6}(r-\rho)^3(r+\rho),$$

also nur 0·4 von dem früheren Werth. Daher wird in diesem Falle P 2·5 mal so gross werden, als bei wandständiger Lage.

Bei den Versuchen von QUINCKE nun ist es nicht sicher, dass der Glasstab stets ganz central lag, so dass es nicht zu verwundern ist, wenn die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung in diesem Fall nicht besonders ist. HELMHOLTZ berechnete die Steighöhen Δh bei eingelegtem Glasfaden aus den Steighöhen Δh_0 derselben Röhre ohne Glasfaden und fand

$2r$ mm	2ρ mm	Δh_0	Δh_1 beobachtet	berechnet
0·799	0·341	15	23·75	30·06
0·897	0·341	5·850	9·957	10·25
0·897	0·651	5·490	57·37	44·66
0·897	0·727	5·520	70·41	92·80

3) Fortführung des Wassers durch Entladungen von Leydener Flaschen.

Bei den QUINCKE'schen Versuchen mit dem engen Ueberführungsrohr und dem Steigrohr (s. o.) war die Kraft des elektrischen Stromes nur in einem Theil der ganzen Länge des Rohres wirksam, während die Reibung in der ganzen Länge des Rohres vorhanden war. Bezeichnet man mit dem Index 1 den Anfang des Capillarrohres, mit 2 und 3 die Stellen, wo die Platindrähte in das Rohr eingeschmolzen sind, mit 4 das Ende der Flüssigkeitssäule, so findet elektrische Endosmose nur zwischen 2 und 3 statt, und die entsprechende Flüssigkeitsmenge, die durch den Querschnitt getrieben wurde, ist

$$U = \frac{J\sigma}{4\pi k^2}\varphi \qquad \varphi = \varphi_i - \varphi_a.$$

Da der Zustand stationär ist, muss, in leicht ersichtlicher Bezeichnungsweise

$$U_{12} = U_{23} + \frac{J\sigma}{4\pi k^2}\varphi = U_{34}.$$

sein. Ist andererseits der hydrostatische Reibungswiderstand mit W bezeichnet (so nämlich, dass $UW = P$ ist), so ist

$$U_{12} = \frac{P_1 - P_2}{W_{12}} \text{ u. s. w.}$$

Daraus folgt dann

$$U_{23} = -\frac{W_{12} + W_{34}}{W_{12} + W_{23} + W_{34}} \cdot \frac{J\sigma\varphi}{4\pi k^2}.$$

Im Innern des Rohres 2, 3 geht also der Strom dem der Oberflächenschicht und dem in den Endtheilen des Rohres herrschenden entgegen, wie QUINCKE bei der Bewegung der suspendirten Theilchen beobachtet hat.

Führt man durch Integration über die Zeit, die hindurchgehende Elektricitätsmenge q ein, nämlich $\int J dt = q$, so wird

$$\int U'_{34} dt = \frac{W_{23}}{W_{12} + W_{23} + W_{34}} \frac{q\sigma\varphi}{4\pi k^2}.$$

Also die Verschiebung der Flüssigkeit im Steigrohr $\left(\int U_{34} dt\right)$ ist proportional q, unabhängig von deren Dichtigkeit, und wächst proportional mit dem specifischen Widerstand der Flüssigkeit.

Auch die von QUINCKE beobachtete Bewegung suspendirter Theilchen erklärt sich auf dieselbe Weise (l. c. pag. 368).

II. Strömungsströme.

Betrachtet man ε, die elektrische Dichtigkeit, als continuirlich variabel im Innern eines Querschnitt der Röhre und ist die Geschwindigkeit des Wassers am Ende gleich Null und in der Entfernung N vom Rande gleich $\frac{\partial u}{\partial N} N$, so ist die Elektricitätsmenge, die durch das Flächenelement $ds dN$ pro Zeiteinheit von der Flüssigkeit mitgenommen wird,

$$\varepsilon \frac{\partial u}{\partial N} N ds dN.$$

Da

$$\int \varepsilon N dN = -\frac{1}{4\pi} \int_0^R \frac{\partial^2 \varphi}{\partial N^2} N dN = \frac{1}{4\pi} (\varphi_i - \varphi_a)$$

ist, so ist die durch den gesammten Querschnitt pro Zeiteinheit mitgeführte Elektricitätsmenge

$$E_0 = \frac{1}{4\pi} (\varphi_i - \varphi_a) \int \frac{\partial u}{\partial N} ds = -\frac{PQ}{4\pi k^2 L} (\varphi_i - \varphi_a).$$

Wirkt ausserdem noch eine elektromotorische Kraft A zwischen den Enden der Röhre, so ist die von dieser herrührende Elektricitätsmenge

$$E_1 = \frac{AQ}{\sigma L}.$$

Ist der Zustand stationär, und geht alle Elektricität durch das Rohr, so ist

$$E_0 + E_1 = 0.$$

$$\frac{A}{\sigma} = \frac{P}{4\pi k^2} (\varphi_i - \varphi_a).$$

Daraus ergiebt sich also, dass A, die beobachtete elektromotorische Kraft, die der des Strömungsstromes das Gleichgewicht hält, unabhängig ist

1) von der Dicke der Thonplatte,

2) von der Oberfläche,

3) von der Porosität derselben,

dass sie dagegen

4) proportional ist dem Leitungswiderstande der Flüssigkeit. Das stimmt mit den Beobachtungen von QUINCKE. Numerisch ergeben sich die Werthe von $\varphi_i - \varphi_a$ für Kochsalzlösungen von

$\frac{1}{200}$ g NaCl in der Lösung $\varphi_i - \varphi_a = 2{\cdot}743$
$\frac{1}{400}$ g „ „ „ „ $\varphi_i - \varphi_a = 1{\cdot}977$
0 g „ „ „ „ $\varphi_i - \varphi_a = 1{\cdot}416$ bis $0{\cdot}1416$.

Beobachtet man nicht die elektromotorische Kraft, wie es QUINCKE, HAGA, CLARK gethan haben, sondern die Stromintensität J des Strömungsstromes wie EDLUND, so ergiebt sich bei Gültigkeit des POISEUILLE'schen Gesetzes

$$J = 2\mathfrak{u}(\varphi_i - \varphi_a),$$

wo $\mathfrak{u}$ die mittlere Geschwindigkeit der Flüssigkeit ist. Daraus folgt, dass die Stromintensität unabhängig von den Dimensionen des Rohres und der mittleren Geschwindigkeit proportional ist, was durch die Versuche von DORN bestätigt wird.

III. Prüfung der Theorie von DORN.

Die Theorie von HELMHOLTZ wurde von DORN[1]) direkt durch Messung aller in Betracht kommenden Grössen geprüft. Er machte zunächst Elektrometerbeobachtungen, aus denen er direkt die elektromotorische Kraft des Strömungsstromes bestimmte.

Nach der angeführten Formel von HELMHOLTZ ist

$$\frac{A}{\sigma} = \frac{P}{4\pi k^2}(\varphi_i - \varphi_a),$$

wobei die Gleichung $l = 0$ gesetzt ist. Lässt man l einen unbestimmten Werth, so wird dafür

$$\frac{A}{\sigma} = \frac{P}{4\pi k^2}\left(\varphi_i - \varphi_a + l\frac{\partial\varphi}{\partial N}\right).$$

Die Grösse $\varphi_i - \varphi_a + l\frac{\partial\varphi}{\partial N} = \mu$ ist das elektrische Moment der Doppelschicht. Die elektromotorischen Kräfte werden alle auf einen Druck von 1000 *mm* Hg ($P_{1000} = 1{\cdot}3299 \cdot 10^8$) umgerechnet und mit E_{1000} bezeichnet. Dann ist

$$\mu = \frac{4\pi k^2 E_{1000}}{P_{1000} \cdot \sigma}.$$

Die Reibungsconstante k^2 wurde nach O. E. MEYER berechnet, die Werthe von σ bestimmt. So ergab sich in einer Reihe von Versuchen

A	E_{1000}	$\sigma \cdot 10^8$	μ
262·4	2·113	4·653	3·926
248·9	2·094	—	3·890
267·4	2·240	4·685	4·105
265·6	2·235	—	4·096
297·8	2·210	4·791	3·995
253·4	3·695	8·123	3·915
245·9	3·607	—	3·822
		Mittel	3·936

Die Zahl 3·936 giebt also in Daniells die elektrische Differenz zwischen Wasser und Glas, in guter Uebereinstimmung mit der von v. HELMHOLTZ aus QUINCKE's Messungen berechneten Zahl 3·9346.

Die Beobachtungen der Stromintensität lassen sich nach HELMHOLTZ in demselben Falle berechnen durch

$$J = 2u\mu,$$

wo u die mittlere Geschwindigkeit des Wasserstromes ist. Es ergab sich für Röhren, die dem POISEUILLE'schen Gesetz gehorchten,

$$\mu = 5{\cdot}15,\quad 4{\cdot}99,\quad 4{\cdot}57,\quad 4{\cdot}32 \text{ Daniells.}$$

Dagegen ergaben weitere Röhren, bei denen das POISEUILLE'sche Gesetz sicher nicht gültig war, für μ folgende grosse Zahlen:

15·81, 13·82, 12·99, 31·28, 29·53, 29·16,

wobei also μ seine frühere Bedeutung verliert.

In welcher Weise die Beobachtungen bei weiteren Röhren mit denjenigen für enge Röhren vergleichbar gemacht werden, ist oben bereits angegeben.

Auch die oben angeführten Versuche von C. FREUND über die durch elektrische Endosmose ausgeströmten Flüssigkeitsmengen wurden von DORN nach

[1]) DORN, WIED. Ann. 9, pag. 513. 1880; 10, pag. 46. 1880.

der HELMHOLTZ'schen Theorie berechnet. Es ergaben sich bei Lösungen von schwefelsaurem Zink aus der Formel

$$U_1 = \frac{\sigma J}{4\pi k^2}\left(\varphi_i - \varphi_a + l\frac{\partial\varphi}{\partial N}\right),$$

unter der Annahme $l = 0$, für $\varphi_i - \varphi_a$ folgende Werthe:

Zinksulfatlösungen.

Spec. Gew.	$\frac{U_1}{J}$	$\frac{1 \cdot 3092}{k^2}$	$\frac{1}{\sigma}$	$\varphi_i - \varphi_a$
1·0996	0·2747	0·8098	281·7	1·139
1·1620	0·1686	0·6280	386·2	1·334
1·2057	0·1442	0·5064	431·2	1·543
1·3183	0·1221	0·2871	468·2	2·503

GRAETZ.

Polarisation.

I. Allgemeines.

Wenn ein galvanischer Strom durch eine elektrolytische Flüssigkeit fliesst, so werden die Elektroden, welche den Strom in die Flüssigkeit leiten, stets elektrisch different gegen einander. Es entsteht also in der elektrolytischen Zelle eine elektromotorische Kraft, die einerseits während des Stromdurchgangs selbst bereits wirkt, andererseits aber auch nach Aufhören des elektrolysirenden Stroms noch eine mehr oder minder lange Zeit anhält. Man bezeichnet diese elektromotorische Kraft als »die elektromotorische Kraft der Polarisation«, den durch sie erzeugten Strom als »Polarisationsstrom«. Durch den Durchgang des ursprünglichen, »polarisirenden« oder primären Stromes werden nämlich die Elektroden in ihrer chemischen und physikalischen Beschaffenheit verändert, und zwar entweder oberflächlich oder in ihrer ganzen Ausdehnung. Diese Veränderung nennt man Polarisation, man sagt, die Elektroden seien polarisirt, und durch diese Veränderung entsteht eben die elektromotorische Kraft der Polarisation.

Die Polarisation der Elektroden kann entweder darin bestehen, dass dieselben durch die aus der elektrolysirten Flüssigkeit abgeschiedenen Substanzen selbst chemisch verändert werden. Das ist z. B. der Fall, wenn eine Bleiplatte oder Silberplatte als positive Elektrode dient und an ihr Sauerstoff auftritt. Dieser verwandelt dann das Blei oder Silber in Superoxyd.

Oder sie kann darin bestehen, dass die abgeschiedenen Substanzen die Elektroden nur bedecken, oder auch in sie eindringen, ohne jedoch mit ihnen in eine chemische Verbindung einzugehen. Dies ist der Fall, wenn sich Gase, namentlich Sauerstoff und Wasserstoff an den Elektroden ablagern. Allerdings ist auch hierbei häufig eine chemische Umwandlung, wenigstens in geringem Grade, vorhanden, die aber dabei nicht die Hauptwirkung hervorbringt, sondern nur secundäre Erscheinungen veranlasst. Die Thatsache, dass bei der Beladung mit elektrolytisch abgeschiedenen Gasen die Elektroden elektrisch different gegen einander werden, lässt sich am einfachsten dadurch zeigen, dass man zwei Platindrähte in ein Gefäss mit verdünnter Säure bringt, einen polarisirenden Strom



hindurchsendet und nach dem Oeffnen dieses Stromes sofort die beiden Drähte mit einem Galvanometer verbindet. Das Galvanometer giebt einen Ausschlag und zeigt dadurch den Polarisationsstrom an.

Aus der Richtung des Ausschlages erkennt man nun, dass der Polarisationsstrom durch das Voltameter stets in entgegengesetzter Richtung fliesst, wie der polarisirende. Während im polarisirenden Strom die Richtung eine solche ist, dass von dem Draht, an dem sich Sauerstoff ablagert, die positive Elektricität im Voltameter zu dem Draht fliesst, an dem sich Wasserstoff ablagert, fliesst bei dem Polarisationsstrom die positive Elektricität im Voltameter von dem mit Wasserstoff beladenen Draht zu dem mit Sauerstoff beladenen.

In entsprechender Weise zeigen sich auch die beiden polarisirten Drähte, jeder für sich, elektrisch different gegen einen reinen, unbenützten Platindraht. Nimmt man nach der Polarisirung den mit H beladenen Draht aus dem Voltameter und stellt ihn in einem andern mit verdünnter Säure gefüllten Gefäss einem reinen Platindraht gegenüber, so entsteht ein Strom und der mit H beladene Draht erweist sich als positiver Pol. Thut man dasselbe mit dem mit O beladenen Draht, so erweist sich dieser in der entsprechenden Combination als negativer Pol.

Die Erscheinungen, welche durch die Polarisation durch Gase hervorgebracht werden, sind zum Theil seit dem Anfang dieses Jahrhunderts bekannt[1]). Jedoch wurden sie im Anfang nicht in derselben Weise gedeutet. Eine Folge des Auftretens einer elektromotorischen Gegenkraft in dem Schliessungskreis einer Säule, welcher ein Voltameter enthält, ist nämlich die, dass der polarisirende Strom selbst durch diese Gegenkraft geschwächt wird. Ist nämlich E die angewendete elektromotorische Kraft der polarisirenden Säule, R der gesammte Widerstand und p die erzeugte elektromotorische Kraft der Polarisation, so wird die Stromstärke in diesem Kreis nicht

$$i = \frac{E}{R},$$

sondern

$$i' = \frac{E - p}{R},$$

also kleiner, als sie nach den Werthen von E und R sein sollte. Diese Schwächung des Stromes wurde schon früh beobachtet. Indess erklärte man sie anfangs nicht durch eine Gegenkraft p, sondern dadurch, dass man annahm, es bilde sich durch das Abscheiden der Ionen eine Schicht an den Elektroden von grösserem Widerstand, es entstehe ein »Uebergangswiderstand« r. Die geringere Stromstärke lässt sich ja — formell — nach dem OHM'schen Gesetz auch dadurch erklären, dass der Nenner in der Formel des OHM'schen Gesetzes vergrössert wird

$$i = \frac{E}{R + r'}$$

statt, wie es bei der Annahme einer Polarisation der Fall ist, dass der Zähler verkleinert wird. In manchen Fällen, nämlich bei der Bildung sehr schlecht leitender Schichten an den Elektroden muss thatsächlich ein solcher Uebergangswiderstand auftreten. So z. B. wenn eine Aluminiumplatte als Anode gebraucht wird, an welcher sich ein fast nicht leitendes Suboxyd bildet. Dass

[1]) Siehe die Zusammenstellung der älteren Versuche in WIEDEMANN's Elektricität Bd. II, pag. 642 ff.

jedoch im Allgemeinen diese Schwächung des Stromes von einer elektromotorischen Gegenkraft und nicht von einem Uebergangswiderstand herrührt, wird immer dann bewiesen sein, wenn die Elektroden, nach dem Unterbrechen des ursprünglichen Stroms, mit einem Galvanometer in Verbindung gesetzt, in diesem einen Strom geben. Dieser zwingt zur Annahme einer Polarisation und durch diese Annahme lassen sich auch alle Resultate von FECHNER[1]) und POGGENDORFF[2]), welche die Gesetze des angeblichen Uebergangswiderstands untersuchten, erklären. Im Gegentheil würden eine Reihe von ihren und anderen Versuchen, namentlich auch von denen von LENZ[3]) sich nur dann erklären lassen, wenn der Uebergangswiderstand um so stärker wäre, je geringer die Stromstärke ist, nämlich der Stromstärke umgekehrt proportional wäre, eine unwahrscheinliche Annahme.

II. Messung der elektromotorischen Kraft der Polarisation.

Die elektromotorische Kraft der Polarisation einer Zersetzungszelle kann man entweder messen, nachdem die polarisirende Säule von der Zersetzungszelle losgelöst ist, oder — besser — während des Durchgangs des Stromes. Die erste Methode giebt ungenügende Resultate, weil die Polarisation sich nach Aufhören des ladenden Stromes rasch ändert.

Nach der ersten Methode polarisirt man die Elektroden und schaltet dann durch Umlegen einer Wippe einerseits die ladende Säule aus, andererseits die polarisirte Zelle in den Kreis eines Galvanometers mit Widerstand. Der Ausschlag des Galvanometers bei bestimmtem Widerstand, oder der Widerstand bei bestimmtem Ausschlag giebt das Maass für die elektromotorische Kraft.

Besser wird dabei die Compensationsmethode oder eine elektrometrische Methode angewendet, wobei man die ladende Säule selbst als Vergleichssäule anwenden kann[4]).

Als Wippe für diese Messungen kann man entweder die gewöhnliche POHL'sche Wippe, oder besser eine andere, welche rascheres Umschalten gestattet, anwenden. Solche sind angegeben von SIEMENS[5]) (selbstthätige Wippe von SIEMENS), POGGENDORFF[6]), MÜLLER[7]), BEETZ[8]) (letztere verbessert von EDELMANN[9]). Andere zu diesen Messungen geeignete Unterbrecher sind von FELICI[10]), NACCARI[11]), CROVA[12]) und BERNSTEIN[13]) angegeben und benützt worden.

Bei diesen Messmethoden, welche von POGGENDORFF, RAOULT GANGAIN, EXNER, zum Theil von BEETZ, dann von TAIT, FLEMING, PLARNELL, CROVA angewendet wurden, ist, wie gesagt, immer der Fehler vorhanden, dass die Polarisation sich bis zur Messung bereits geändert hat oder ändern konnte.

---

1) FECHNER, Maassbestimmungen, pag. 34. 1831.
2) POGGENDORFF, POGG. Ann. 52, pag. 497. 1841.
3) LENZ, POGG. Ann. 59, pag. 203. 1843.
4) POGGENDORFF, POGG. Ann. 61, pag. 108. 1844. Eine zweckmässige Abänderung mit Hilfe des Elektrometers s. FÖPPL, WIED. Ann. 27, pag. 187. 1886.
5) s. die Beschreibung in WIEDEMANN's Elektricität II, pag. 650.
6) POGGENDORFF, POGG. Ann. 61, pag. 586. 1844.
7) MÜLLER, Fortschritte der Physik 1849, pag. 356.
8) BEETZ, POGG. Ann. 79, pag. 108. 1850.
9) EDELMANN, CARLS Rep. 8, pag. 317. 1872.
10) FELICI, Nuov. Cim. (2) 12, pag. 115. 1874.
11) NACCARI, Nuov. Cim. (2) 11, pag. 249. 1874.
12) CROVA, Ann. chim. phys. (3) 68, pag. 440. 1863.
13) BERNSTEIN, POGG. Ann. 142, pag. 54. 1871.

Andere Messmethoden gestatten während des Stromdurchgangs zugleich die Polarisation, den Widerstand der Flüssigkeit und den Uebergangswiderstand zu messen. Zu dem Zwecke müssen die Elektroden des Zersetzungsapparates aber verschiebbar eingerichtet sein, so dass sie in grösseren oder geringeren Abstand von einander gebracht werden können.

Bei einer Methode von F. NEUMANN[1]) wird der Strom von einer Säule unverzweigt zuerst durch ein Galvanometer und einen Rheostaten geschickt. Dann verzweigt er sich und geht einerseits durch die Zersetzungszelle und eine Windung eines Differentialgalvanometers, andererseits durch einen zweiten Rheostaten und die andere Windung und zwar in entgegengesetztem Sinne.

Die Platten der Zersetzungszelle werden erst ganz zusammengeschoben und der Widerstand des entsprechenden Zweiges bestimmt. Dann werden die Platten in bestimmten Abstand gebracht. Durch den zweiten Rheostaten (Widerstand r) wird das Differentialgalvanometer auf Null gebracht und die Hauptstromstärke J gemessen. Dann ist, wenn W der Flüssigkeitswiderstand und w der etwaige Uebergangswiderstand und p die Polarisation ist

$$r - \frac{2p}{I} = W + w.$$

Werden dann die Platten auf den einfachen Abstand gebracht, aber J gleich dem früheren gemacht und ist nun der Widerstand ρ aus dem Rheostaten auszuschalten, so ist

$$\rho - \frac{2p}{I} = n\,W + w,$$

also

$$w = \frac{\rho - r}{n - 1}.$$

Ist w gleich Null, so ist

$$2p = I(r - w) = I\left(\frac{nr - \rho}{n + 1}\right).$$

In ähnlicher Weise kann man auch die WHEATSTONE'sche Brückencombination anwenden.

Wenn man eine Säule von constanter elektromotorischer Kraft E hat, so kann man die Polarisation in einem Voltameter bestimmen, indem man während des Stromdurchganges die Stromstärke i und vorher den gesammten Widerstand R misst. Es ist nämlich dann, wenn p die Polarisation ist

$$p = E - iR.$$

Indess ist die Constanz von E nicht leicht zu verbürgen.

Eine Methode von F. FUCHS[2]) gestattet auf elektrometrischem Wege die Polarisation während des Stromdurchgangs zu messen. Er wendet nämlich ausser den beiden Elektrodenplatten noch eine dritte Platte in derselben oder einer andern Flüssigkeit an und verbindet diese mit dem Elektrometer und abwechselnd die eine oder andere polarisirte Platte ebenfalls. Der Ausschlag des Elektrometers, wenn der polarisirende Strom durchgeht, abzüglich des Ausschlages ohne Strom, misst direkt die Polarisation jede der beiden Platten. Nach dieser Methode sind sehr viele Messungen angestellt worden, sie ist jedoch auch nicht einwurfsfrei.

Eine gute Kritik der verschiedenen Methoden giebt PIRANI[3]).

---

[1]) s. WILD, Züricher Vierteljahrsschrift 7, pag. 213. 1857.

[2]) FUCHS, POGG. Ann. 156, pag. 158. 1875; GUIGLELMO, Riviste Scient. Industr. 13, pag. 282. 1881. Eine ähnliche Methode von BRANLY, s. Compt. rend. 14, pag. 528. 1872. S. auch STREINTZ, WIED. Ann. 32, pag. 116. 1887.

[3]) PIRANI, WIED. Ann. 21, pag. 73. 1884.

III. Vorstellungen über das Wesen der Polarisation.

In einem galvanischen Element wird durch die Elektrolyse der Flüssigkeiten im allgemeinen die innere Energie der Substanzen, welche elektrolysirt werden, vermindert und die entstehende elektromotorische Kraft wirkt dann in der Richtung des Stromes. In einem Voltameter dagegen wird durch die Elektrolyse die innere Energie der Substanzen vergrössert und die entstehende elektromotorische Kraft wirkt dann der Richtung des Stromes entgegen. Daraus folgt, dass die elektromotorische Kraft, welche zur Erhaltung der Elektrolyse nothwendig ist, mindestens gleich sein muss — im Energiemaass ausgedrückt — der Zersetzungsenergie der Bestandtheile des Elektrolyts. Wenn jedoch die Elektrolyse erst beginnt, so treten die Ionen noch nicht frei auf, sondern lagern sich an den Elektroden ab und enthalten dann also weniger potentielle Energie, als wenn sie frei auftreten. Die Elektrolyse lässt sich daher schon mit geringeren elektromotorischen Kräften einleiten. Nimmt jedoch die Menge der Ionen zu, so wächst die potentielle Energie, weil sie nicht mehr so dicht an den Elektroden anliegen und daher wächst auch die elektromotorische Kraft der Polarisation, d. h. es ist eine grössere elektromotorische Kraft nöthig, um den Strom zu erhalten. Trotzdem wird auch durch geringe elektromotorische Kräfte ein dauernder Strom in einem Voltameter dauernd erhalten, was eigentlich der Erhaltung der Energie widerspricht.

Eine Säule von sehr geringer elektromotorischer Kraft — unter 1·5 Daniell — könnte nach diesem Gesetze keinen dauernden Strom durch ein Voltameter mit verdünnter Schwefelsäure erhalten, weil die zur Zersetzung des Wassers nöthige Energie ca. 34000 Calorien beträgt, die im Daniell durch Auflösung des Zinks frei werdende aber nur etwa 28000 beträgt. Trotzdem zersetzt schon ein Daniell dauernd die Schwefelsäure und es entsteht Polarisation, welche wieder einen Strom, also Energie, erzeugen kann. Dieser Widerspruch löst sich nach v. HELMHOLTZ[1]) dadurch, dass in der verdünnten Schwefelsäure immer Luft aufgelöst ist, deren Sauerstoff sich mit dem Wasserstoff der Kathode verbindet, wodurch wieder freier Sauerstoff an der Anode auftritt, der dann durch die Flüssigkeit diffundirt und sich wieder mit Wasserstoff verbindet. Diesen Vorgang nennt v. HELMHOLTZ elektrolytische Convection, und durch ihn wird der dauernde Strom in einem Voltameter erhalten. Dasselbe findet statt, wenn die Flüssigkeit oder die Elektroden Wasserstoff enthalten. Aus thermodynamischen Betrachtungen ergab sich dann[2]), dass die elektrolytische Zersetzung des Wassers durch um so kleinere elektromotorische Kräfte geschehen könne, je kleiner die Mengen der in der Nähe der Elektroden aufgelösten Mengen Wasserstoff und Sauerstoff seien und dass daher auch in einer ursprünglich gasfreien Flüssigkeit schon die kleinste elektromotorische Kraft einen dauernden Strom erzeugen könne. Die kleinste elektromotorische Kraft, welche sichtbar Wasser zersetzen kann, bei einem Druck des Knallgases von 10 *mm* ist 1·63—1·64 Volt[3]).

Sieht man von dieser secundären Erscheinung ab, so werden bei der Untersuchung der Polarisation folgende Punkte ins Auge zu fassen sein[4]):

I. Die Dichte der Ablagerung der Ionen auf den Elektroden. Diese Dichte σ hängt ab von der Anzahl der Ionen, welche sich auf der Flächeneinheit nieder-

---

[1]) v. HELMHOLTZ, POGG. Ann. 150, pag. 483. 1870.
[2]) v. HELMHOLTZ, Berl. Akademirede, 10. Mai 1883.
[3]) v. HELMHOLTZ, WIED. Ann. 34, pag. 744. 1888.
[4]) MAXWELL, Elektricität und Magnetismus (Deutsche Ausgabe) I, pag. 406.

schlagen, sie hängt also ab von der durchgehenden Elektricitätsmenge, bezogen auf die Flächeneinheit, also von der Grösse: Stromdichte $\times$ Zeit.

II. Die Grösse der elektromotorischen Kraft der Polarisation p bei einer bestimmten Dichte σ. Indess wird diese elektromotorische Kraft p auch abhängen von der Beschaffenheit der Elektroden, insbesondere davon, ob sie schon vorher zur Ablagerung von Ionen gedient haben. Mit wachsendem σ wächst p bis zu einem Maximum.

III. Die Ionen bleiben nicht durchaus fest an den Elektroden haften, sondern können durch Okklusion in das Innere derselben, durch Diffussion in die Flüssigkeit geführt werden. Die Dichte σ hängt also nicht blos von der durchgehenden Elektricitätsmenge, sondern auch von der Zerstreuung, also von der Zeit ab. Ist das Maximum der Polarisation erreicht, so schlagen sich die Ionen, wenn sie gasförmig sind, nicht mehr auf den Elektroden nieder, sondern entweichen grösstentheils in die Atmosphäre. So lange dieses Maximum nicht erreicht ist, ist die Elektricitätsmenge q, die an eine Elektrode von der Fläche A geführt wird, welche dadurch die Dichtigkeit σ des Ions erhält,

$$q = A\sigma$$

und, wenn man von der Zerstreuung des Ions absieht, ist ebenso gross auch die Elektricitätsmenge, welche man von der Platte zurückerhalten kann, wenn man sie einer unpolarisirten in der Flüssigkeit gegenüberstellt und sie mit dieser leitend verbindet.

In dieser Hinsicht verhält sich eine solche polarisirte Platte wie ein Condensator, da sie eben die zugeführte Elektricitätsmengen wieder zurückliefern kann. Die Zerstreuung bei der polarisirten Zelle entspricht auch der Zerstreuung beim Condensator. Auch wenn beide Platten eines Voltameters polarisirt sind, verhalten sie sich in dieser Beziehung wie ein Condensator. Diese Anschauung ist zuerst von VARLEY[1]) eingeführt worden und von MAXWELL[2]) als Analogie etwas weiter durchgeführt worden. Nicht als eine Analogie, sondern als reelle Thatsache, ist dieselbe von HERWIG[3]) und COLLEY[4]) ihren Versuchen zu Grunde gelegt und weitergeführt worden, ohne dass sie jedoch zu wesentlichen Resultaten geführt hätte[5]).

WARBURG[6]) machte darauf aufmerksam, dass, wenn die Elektroden sich in der Flüssigkeit auflösen, zugleich ein Concentrationsstrom entsteht und dass dieser ein Theil des Polarisationsstromes ist.

Nach dem Gesagten sind in Bezug auf die Polarisation folgende Hauptfälle zu untersuchen.

I. Das Maximum der Polarisation.

II. Polarisation durch Kräfte unterhalb des Maximums.

III. Polarisation durch äusserst dünne Schichten.

---

1) VARLEY, Phil. Trans. 161, pag. 129. 1872.

2) MAXWELL, l. c.

3) HERWIG, POGG. Ann. 159, pag. 61. 1871; WIED. Ann. 4, pag. 187. 1878; 11, pag. 661. 1880.

4) COLLEY, WIED. Ann. 7, pag. 201. 1879.

5) Neuere Litteratur: GUILLAUME, Arch. de Genève (3) 9, pag. 121. 1883; 10, pag. 495. 1883; LARMOR, Phil. Mag. (5) 20, pag. 422. 1885; PEDDIE, Proc. Roy. Soc. Edinb. 1887/88, pag. 118.

6) WARBURG, WIED. Ann. 38, pag. 321. 1889.



IV. Das Maximum der Polarisation.

Den Maximalwerth, welchen die Polarisation von Elektroden in verdünnter Schwefelsäure, bei denen sie sich also mit Wasserstoff und Sauerstoff beladen, annehmen kann, wurde von verschiedenen Beobachtern nach verschiedenen Methoden zu messen gesucht, wobei jedoch die erhaltenen Resultate recht wenig übereinstimmen. Dabei wurde zum Theil die Gesammtpolarisation, zum Theil wurden die Einzelpolarisationen gemessen, deren Summe die Gesammtpolarisation giebt.

Eine Zusammenstellung der erhaltenen Resultate für blanke Platinplatten giebt folgende Tabelle.

Beobachter	Gesammte Polarisation 1 Daniell = 1	Wasserstoff Polarisation 1 Daniell = 1	Sauerstoff Polarisation 1 Daniell = 1
WHEATSTONE[1]) .	2·33	—	—
DANIELL[2]) . .	2·58	—	—
BUFF[3]) . . .	2·56	—	—
SVANBERG[4]) . .	2·14—2·44	1·15	1·16
POGGENDORFF[5]).	2·32	1·16	1·16
BEETZ[6]) . . .	—	1·15	—
GAUGAIN[7]) . .	1·95	1·08	0·88
RAOULT[8]) . .	2·09	0·95	1·15
FROMME[9]) . .	1·94—4·91	1·372	
HALLOCK[10]) . .	1·95		
PIRANI[11]) . . .	2·21—2·29		

Dieser Mangel an Uebereinstimmung liegt zum Theil an den Messungen, zum grösseren Theil aber daran, dass das Maximum der Polarisation thatsächlich abhängt

1) von der Concentration der Säure,
2) von der Grösse der Elektroden.

Eine ausführliche Untersuchungsreihe von FROMME[12]) über diese Einflüsse und zugleich über den Unterschied von blanken und platinirten Platinelektroden führte zu dem Resultat, dass die Polarisation mit der Elektrodengrösse ausserordentlich veränderlich ist und ebenso mit der Concentration der Säure. Unter verschiedenen Verhältnissen konnten Polarisationen von ca. 1·52 bis 5·5 Volt beobachtet werden, letzterer sehr hohe Werth in einer 47proc. Säure bei sehr kleiner Anode. Bei Concentrationen zwischen 0·18 und 65§ und blanken Elektroden liegen die Maxima

---

1) WHEATSTONE, POGG. Ann. 62, pag. 521. 1844.
2) DANIELL, POGG. Ann. 60, pag. 387. 1843.
3) BUFF, POGG. Ann. 130, pag. 342. 1867.
4) SVANBERG, POGG. Ann. 73, pag. 301. 1848.
5) POGGENDORFF, POGG. Ann. 70, pag. 179. 1847.
6) BEETZ, POGG. Ann. 78, pag. 41. 1849.
7) GAUGAIN, C. R. 65, pag. 462. 1867; 41, pag. 116. 1855.
8) RAOULT, Ann. chim. phys. (4) 2, pag. 365. 1864.
9) FROMME, WIED. Ann. 12, pag. 399. 1879. Weitere Arbeiten s. w. u.
10) HALLOCK, WIED. Ann. 16, pag. 56. 1882.
11) PIRANI, l. c.
12) FROMME, WIED. Ann. 33, pag. 80. 1888; 38, pag. 362. 1889; 39, pag. 187. 1890.

bei grosser Kathode und grosser Anode zwischen	1·94	und 2·43	Dan.
„ kleiner „ „ „ „ „	1·45	„ 2·98	„
„ „ „ „ kleiner „ „	1·90	„ 4·18	„
„ grosser „ „ „ „ „	1·89	„ 4·31	„ .

Indess hat RICHARZ[1]) gegen die sehr hohen Werthe bei sehr grosser Stromdichte Einwendungen erhoben, welche sich auf die Methode von FROMME beziehen. Er zeigte nämlich, dass sich bei sehr grosser Stromdichte, also starker Gasentwickelung ein Uebergangswiderstand bildet, welcher fälschlich als Polarisation angesehen wird. Durch Versuche mit einem Pendelunterbrecher fand er, dass auch bei kleinen Elektroden die Polarisation nicht höher als 2·5 Daniell steigt.

Diese Frage wurde darauf von KOCH und WÜLLNER[2]) ausführlich aufgenommen nach der elektrometrischen Methode in Verbindung mit galvanometrischen Messungen. Sie fanden das thatsächliche Resultat bestätigt, dass an kleinen Drahtelektroden die scheinbare Polarisation mit wachsender Stromstarke erheblich zunimmt. Diese scheinbare Polarisation besteht aber, wie RICHARZ behauptet hatte, aus einer wahren Polarisation (elektromotorischen Kraft) und einem Uebergangswiderstand. Die Polarisation selbst ist nicht abhängig von der Länge der Spitzen und fast nicht abhängig von der Concentration der Schwefelsäurelösung. Sie hat den Werth 3·79 Volt. Der Uebergangswiderstand ist unabhängig von der Stromstärke, aber abhängig von der Lösung und der Länge der Drahtelektroden.

Jedoch gelten diese Sätze nur bis zu einer gewissen Stromstärke, die von der Länge der Elektrodenspitzen abhängt. Wird die elektromotorische Kraft des polarisirenden Stromes und daher die Stromstärke über diese Grenze hinaus vergrössert, so wächst plötzlich die Polarisation an der kleineren Elektrode sehr bedeutend und es wird dadurch der Strom sehr schwach, es bleibt nur ein Reststrom übrig. Diese Erscheinung, die schon von RICHARZ beobachtet wurde, wird der Stromumschlag genannt. Mit weiter wachsender primärer elektromotorischer Kraft nimmt der Reststrom nicht zu, sondern es vergrössert sich die Polarisation in demselben Maasse. Nach Auftreten des Reststromes wird die Anode rasch verzehrt, sie geräth in lebhaftes Glühen und spaltet sich zuweilen. An der Kathode zeigt sich eine in bläulich-weissem Licht leuchtende Gashülle, welche allmählich die ganze Kathode einhüllt. Jedoch bleibt die Kathode unversehrt. Auch Zinkelektroden in Zinksulfat, Kupferelektroden in Kupfersulfat zeigen ähnliche Erscheinungen.

Wenn man annimmt, dass bei der Maximalpolarisation eine dicke Wasserstoff- resp. Sauerstoffschicht die Elektroden bedeckt, so sollte man glauben, dass dieses Maximum unabhängig von der Natur der Elektroden ist. Das ist jedoch nicht der Fall. Die einzelnen Metalle haben verschiedene Werthe des Maximums. PIRANI[3]) fand folgende Werthe für die Polarisation:

Metall $_H$/Pt$_O$	(Calomel = 1)	Metall $_H$/Pt$_O$	(Calomel = 1)
Pt_H/Pt_O	$p = 2·36$	Sn_H/Pt_O	$p = 2·63$
Fe_H/Pt_O	$p = 2·29$	Pb_H/Pt_O	$p = 2·70$
Cu_H/Pt_O	$p = 1·80$; 1·90; 1·71	Zn_H/Pt_O	$p = 2·80$; 2·67; 2·46
Ag_H/Pt_O	$p = 1·77$; 1·62	Zn amalg.$_H/Pt_O$	$p = 2·83$; 2·53
Al_H/Pt_O	$p = 2·66$	Cd_H/Pt_O	$p = 2·87$; 2·55.

1) RICHARZ, WIED. Ann. 39, pag. 67. 1890.

2) KOCH und WÜLLNER, POGG. Ann. 45, pag. 475. 1892.

3) PIRANI, WIED. Ann. 21, pag. 69. 1884.



Die Maximalpolarisation durch Wasserstoff und Sauerstoff verschiedener Metalle in Schwefelsäure oder andern Substanzen ist vielfach gemessen worden, wobei theils die Polarisation jeder Platte für sich, theils die Polarisation der beiden Platten bestimmt wurden. Die erhaltenen Resultate mit den etwaigen Eigenthümlichkeiten, die sich bei den einzelnen Metallen zeigen, sind im folgenden alphabetisch zusammengestellt, mit Ausnahme der Polarisation an Platinelektroden, die schon oben behandelt wurden.

Aluminium.

Die Polarisation eines Voltameters mit Aluminiumplatten $Al_0 - Al_H$ ist nach TAIT[1]) 1·09 — 5·20 und ändert sich sehr rasch

BEETZ[2]) hat die Polarisation des Aluminiums ausführlich untersucht und fand die Wasserstoffpolarisation ziemlich gering = 0·47 *D* im Maximum, während die Sauerstoffpolarisation Werthe über 5 Daniell erreicht und sehr rasch veränderlich ist.

Eine ausführliche Untersuchung hat auch F. STREINTZ[3]) angestellt. Seine Resultate sind in folgender Tabelle enthalten.

STREINTZ[4]) schreibt der schlecht leitenden Schicht an der Anode concentrische Wirkungen zu.

Polarisirende Kraft	Al + O/Al	Al + Al + H	Polarisirende Kraft	Al + O/Al	Al + Al + H
1·1 Volt	0·79	0·02	7·7 „	5·21	0·10
2·2 „	1·60	0·03	9·9 „	6·40	0·08
3·3 „	2·40	0·07	12·1 „	7·42	0·08
4·4 „	3·10	0·22	19·2 „	13·52	0·20
5·5 „	4·17	0·15	28·8 „	17·00	0·15

Blei.

Viele technische Versuche über Bleipolarisation sind wegen der Akkumulatorenkonstructionen angestellt worden. S. auch STREINTZ und AULINGER[5]).

Eisen.

Die Polarisation.

$Pt_0 - Fe_H$ ist nach TAIT[6]) 2·16 *D*
$Fe_0 - Pt_H$ „ „ „ 0
$Fe_0 - Fe_H$ „ „ „ 0

Eisendrähte in verdünnter Schwefelsäure zeigen zunächst normale Polarisirung, der mit Sauerstoff beladene Draht wird negativ. Bei längerem Schluss der polarisirenden Kette wird die Polarisation anormal, der mit Sauerstoff beladene Draht wird positiv. Bei noch längerem Schluss wird die Polarisation wieder normal, der Eisendraht erscheint aber ganz blank metallisch[7]). Man nennt die Erscheinung, die der Draht jetzt bietet, Passivität des Eisens. Der Name kommt daher, dass ein solcher passiver Eisendraht nicht im Stande ist, aus Kupfervitriollösung das Kupfer abzuscheiden[8]).

---

1) TAIT, Phil. Mag. (4) 3, pag. 243. 1869.
2) BEETZ, POGG. Ann. 156, pag. 456. 1873; s. a. KRIEG, EXNER's Rep. 21, pag. 805. 1885.
3) STREINTZ, WIED. Ann. 32, pag. 125. 1887.
4) STREINTZ, WIED. Ann. 34, pag. 751. 1888.
5) STREINTZ und AULINGER, WIED. Ann. 27, pag. 178. 1886.
6) TAIT, Phil. Mag (4) 38, pag. 243. 1869.
7) BEETZ, POGG. Ann. 13, pag. 415. 1844.
8) Ueber andere Mittel, Eisen passiv zu machen und über weitere Eigenschaften des passiven Eisens s. WIEDEMANN, Elektricität II., pag. 810 ff.

Gold.

Für die Wasserstoffpolarisation auf Gold fand RAOULT[1]) 0.99 *D*.

Für die Sauerstoffpolarisation desselben fand er 1·20 *D*.

FROMME[2]) fand für Au_H 1·359 *D*.

Die Einzelpolarisationen sind von FROMME (l. c.) und F. STREINTZ[3]) gemessen worden. Letzterer fand

Polarisirende Kraft in Volt	Au+O/Au	Au/Au + H	Polarisirende Kraft in Volt	Au+O/Au	Au/Au + H
1·08	0·78	0·30	3·30	1·22	0·95
2·22	1·25	0·82	5·5	1·16	0·44

Kohle.

Für die Sauerstoffpolarisation der Kohle fand RAOULT[4]) den Werth 1·10 *D*.

Für die Wasserstoffpolarisation der Kohle fand FROMME[5]) den Werth 1·193 *D*.

BEETZ[6]) fand für C_H/C den Wert 1·09 *D*.
„ „ „ C/C_0 „ „ 1·05 *D*.
HALLOCK[7]) fand C_H/C_0 1·93 bei $Z_1 14$.

Kupfer.

Für Kupferplatten in Schwefelsäure fand SVANBERG[8]) das Maximum der Polarisation

bei blanker Oberfläche 0·79 *D*.
„ körniger „ 0·52 *D*.

BUFF[9]) fand für
Kupferplatten in Kupfersulfat das Maximum zu 0·523 *D*.

RAOULT[10]) fand die Wasserstoffpolarisation auf Kupfer = 0·42 *D*.

FROMME[11]) fand die Wasserstoffpolarisation des Kupfers viel geringer, nämlich 0·033 *D*.

Palladium.

Die Polarisation

$Pt_O - Pd_H$ ist nach TAIT[12]) 1·50—1·81 *D*.
$Pd_O - Pt_H$ „ „ „ 1·60—1·91 *D*.

BEETZ[13]) fand die Wasserstoffpolarisation des Palladiums 0·59 *D*.

Die Sauerstoffpolarisation fand er zu 1·83—1·87. PARNELL[14]) fand für Pd_O 0·73 *D*.

Die Einzelpolarisationen sind von FROMME (l. c.) und STREINTZ[15]) gemessen worden. Letzterer fand

---

1) RAOULT, Ann. chim. phys. (4) 2, pag. 365. 1864.
2) FROMME, WIED. Ann. 12, pag. 399. 1881.
3) F. STREINTZ, WIED. Ann. 33, pag. 467. 1888.
4) RAOULT, Ann. chim. phys. (4) 2 pag. 365. 1864.
5) FROMME, WIED. Ann. 12, pag. 399. 1881.
6) BEETZ, WIED. Ann. 5, pag. 1. 1878.
7) HALLOCK, WIED. Ann. 16, pag. 74. 1882.
8) SVANBERG, POGG. Ann. 73, pag. 304. 1844.
9) BUFF, POGG. Ann. 73, pag. 497. 1848.
10) RAOULT, Ann. chim. phys. (4) 2, pag. 368. 1864.
11) FROMME, WIED. Ann. 12, pag. 399. 1881.
12) TAIT, Phil. Mag. (4) 38, pag. 243. 1869.
13) BEETZ, WIED. Ann. 5, pag. 1. 1878.
14) PARNELL, Phil. Mag. (4) 39, pag. 52. 1869.
15) F. STREINTZ, WIED. Ann. 33, pag. 470. 1888.

Polarisirende Kraft in Volt.	Pd + O/Pd	Pd/Pd + H	Polarisirende Kraft in Volt.	Pd + O/Pd	Pd/Pd + H
1·10	0·78	0·32	3·3	1·36	0·76
2·30	1·10	0·78	5·5	1·04	0·78

Platin.

Viele Angaben über das Platin sind in obigem enthalten. Es seien daher hier nur die Zahlen von STREINTZ[1]) für die Einzelpolarisationen bei verschiedenen polarisirenden Kräften angegeben.

Polarisirende Kraft in Volt.	Pt + O/Pt	Pt/Pt + H	Polarisirende Kraft in Volt.	Pt + O/Pt	Pt/Pt + H
1·12	0·65	0·47	4·4	1·00	0·90
2·2	1·02	0·90	7·7	0·95	0·93
3·3	1·03	0·90			

Quecksilber.

Für die Wasserstoffpolarisation auf Quecksilber fand RAOULT[2]) den Werth 1·09 *D*.

Die Wasserstoffpolarisation sowohl wie die Sauerstoffpolarisation des Quecksilbers in Elektrolyten ändern die Capillarspannung des Quecksilbers gegen den Elektrolyten und bringen dadurch Formänderungen resp. Bewegungen des Quecksilbers hervor. Die Aenderung der Capillarspannung mit wachsender Beladung der Oberfläche ist von LIPPMANN[3]), QUINCKE[4]), GRAETZ[5]), KÖNIG[6]), OSTWALD[7]), PASCHEN[8]) und anderen untersucht worden. LIPPMANN hat die Untersuchung wesentlich auf verdünnte Schwefelsäure als Elektrolyten beschränkt, während KÖNIG sie an ClH, NO_3H, $MgSO_4$, Na_2SO_4, ClNa, $ZnSO_4$, NOH, und PASCHEN sie noch auf andere Elektrolyte erstreckte. Die Erscheinung ist von LIPPMANN zur Construction seines Capillarelektrometers benutzt worden, während v. HELMHOLTZ[9]) sie durch die Bildung von elektrischen Doppelschichten (also durch eine Condensatorwirkung) erklärte und eine Reihe von theoretischen Folgerungen aus ihr gezogen hat, die zu der Methode der Tropfelektroden (s. Elektromotorische Kraft) geführt haben. WARBURG[10]) führt dieselbe Erscheinung auf einen Leitungsstrom in Verbindung mit einem Concentrationsstrom zurück.

Die Polarisation bei verschieden grossen polarisirenden Kräften hat F. STREINTZ[11]) gemessen. Es ergab sich

1) STREINTZ, l. c., pag. 473.
2) RAOULT, Ann. chym. phys. (4) 2, pag. 365. 1864.
3) LIPPMANN, POGG. Ann. 149, pag. 547. 1873; Ann. chim. phys. (3) 5, pag. 494. 1875.
4) QUINCKE, POGG. Ann. 153, pag. 189. 1874; u. LIPPMANN, WIED. Ann. 11, pag. 320. 1888.
5) GRAETZ, Beibl. 3, pag. 633. 1879.
6) KÖNIG, WIED. Ann. 17, pag. 1. 1880.
7) OSTWALD, Ostw. Zeitschr. 1, pag. 589. 1887.
8) PASCHEN, WIED. Ann. 30, pag. 43. 1890. Vergl. Tropfelektroden.
9) HELMHOLTZ, Wissensch. Abh. 1, pag. 925. 1882; GARBE, Compt. rend. 99, pag. 120. 1884; LIPPMANN, Compt. rend. 95, pag. 686. 1882; DUHEM, Compt. rend. 104, pag. 34. 1887; VASCHY, Compt. rend. 104, pag. 64. 1887; LARMOR, Phil. Mag. (8) 20, pag. 426. 1885.
10) WARBURG, WIED. Ann. 41, pag. 1. 1890.
11) F. STREINTZ, WIED. Ann. 33, pag. 465. 1882.



Polarisirende Kraft in Volt.	Hg+O/Hg	Hg/Hg + H	Polarisirende Kraft in Volt.	Hg+O/Hg	Hg/Hg + H
1·1	0·20	0·91	4·4	0·90	1·45
2·2	0·43	1·40	5·5	0·73	1·43
3·3	0·46	1·45			

Silber.

Für die Waserstoffpolarisation des Silbers fand FROMME[1]) den Werth 1·055 *D*.

F. STREINTZ[2]) fand bei verschiedenen polarisirenden Kräften (in Volts) folgende Polarisationen

Polarisirende Kraft in Volt.	Ag+O/Ag	Ag/Ag + H	Polarisirende Kraft in Volt.	Ag+O/Ag	Ag/Ag + H
1·1	0·17	0·53	5·5	1·36	0·78
2·2	0·19	0·96	7·7	1·44	0·68
3·3	1·26	0·84	9·9	1·37	0·96

Zink.

Bei Zinkplatten fand POGGENDORFF[3]) das Maximum der Wasserstoffpolarisation = 0·37 *D*.

Für amalgamirte Zinkplatten fand BUFF[4]) das Maximum der Wasserstoffpolarisation

in verdünnter Schwefelsäure 0·202 *D*.
in Zinksulfatlösung 0·109 *D*.

Polarisation durch Chlor, Brom, Jod und andere Substanzen. Polarisation in geschmolzenen Salzen.

Die Polarisation durch Chlor, Brom etc. wurde zuerst von LENZ und SAWELJEFF[5]) bestimmt, jedoch mit unreinen Substanzen. BEETZ[6]) wandte reine Substanzen an und fand folgende Zahlen

1) Zwei Platinplatten in concentrirter Salzsäure

$$Pt_H + Pt_{Cl} = 1·33.$$

Platin (negativ) in Salzsäure, Zink (positiv) in Schwefelsäure

$$Pt_H = 0·87$$

$$\text{also } Pt_{Cl} = 0·46$$

2) Kupfer (negativ) in $CuSO_4$, Platin in HCl

$$Pt_{Cl} = 0·48$$

3) Kupfer (negativ) in $CuSO_4$, Platin in NaCllösung

$$Pt_{Cl} = 0·50$$

4) Kupfer (negativ) in $CuSO_4$, Platin in KCllösung

$$Pt_{Cl} = 0·52$$

5) Kupfer (negativ) in $CuSO_4$, Platin in BrK oder BrNa

$$Pt_{Br} = 0·33$$

6) Kupfer (negativ) in $CuSO_4$, Platin in JKlösung

$$Pt_J = 0·171$$

1) FROMME, WIED. Ann. 12, pag. 399. 1881.
2) F. STREINTZ, WIED. Ann. 32, pag. 128. 1888.
3) POGGENDORFF, POGG. Ann. 67, pag. 532. 1846.
4) BUFF, POGG. Ann. 73, pag. 497. 1848.
5) LENZ u. SAWELJEFF, POGG. Ann. 67, pag. 493. 1846.
6) BEETZ, POGG. Ann. 90, pag. 42. 1853.

Andere Lösungen haben HALLOK[1]) und JAHN[2]) untersucht.

Die Polarisation in festen oder geschmolzenen Substanzen, statt in Lösungen, ist zum ersten Mal von BUFF[3]) beim Glase gezeigt worden, welcher an Quecksilberelektroden bei folgenden Temperaturen folgende Polarisationen fand:

Temperatur	205°	250°	350°
Polarisation	4·04	2·124	0·659 Volt.

Aehnliche Versuche sind von BEETZ[4]) angestellt worden. Die grosse Schwächung des Stromes beim Durchgang durch Glas rührt, wie WARBURG[5]) zeigte, nicht von der Polarisation, sondern von einem sehr grossen Uebergangswiderstand her.

In geschmolzenen Salzen hat POINCARÉ[6]) Untersuchungen angestellt. Silberdrähte in geschmolzenem salpetersauren Natron haben bei 330° das Maximum der Polarisation von 0·33 Volts, die Polarisation nimmt dann ab, ist bei 440° nur noch 0·1 Volt und bei der Zersetzungstemperatur des Salzes (470°) nahe Null.

Aehnliche Resultate ergaben sich in KNO_3, NH_4NO_3, $KClO_3$ und $NaClO_3$.

Bei Golddrähten sind die Resultate nicht so regelmässig.

V. Polarisation durch Kräfte unterhalb des Maximums.

So lange die zur Elektrolyse angewendete Säule eine geringere elektromotorische Kraft hat, als das Maximum der Polarisation, so lange kann die Polarisation höchstens gleich der elektromotorischen Kraft der Säule werden. In der That ist bei geringen elektromotorischen Kräften die Polarisation gleich dieser elektromotorischen Kraft, oder wenigstens ihr nahezu gleich. Dies ist von CROVA[7]) und EXNER[8]) bewiesen worden. So lange diese Gleichheit existirt, geht kein Strom durch die Leitung, oder nur ein sehr schwacher Strom, es werden auch keine Gasblasen entwickelt. Wenn aber auch schon ein messbarer Strom durch die Säule geht, wächst die Polarisation noch weiter an bis zum Maximum, und zwar lässt sich diese Zunahme durch eine Exponentialfunction darstellen. POGGENDORFF[9]) wandte bei seinen Versuchen 2 GROVE'sche Elemente an und maass die Stromstärke und die elektromotorische Kraft in bestimmten Einheiten. Reducirt man seine Angaben auf Volt und Ampère, indem man die elektromotorische Kraft jedes seiner GROVE'schen Elemente = 1·9 Volt setzt, so erhält man

I (Ampère)	p (Volt)	I (Ampère)	p (Volt)
1·270	2·293	0·276	2·185
1·075	2·294	0·150	2·139
0·757	2·274	0·076	2·070
0·478	2·235		

Diese Versuche und ähnliche von CROVA[10]) und LENZ[11]) lassen sich durch die Formel darstellen

$$p = A - Be^{-\alpha I}.$$

[1]) HALLOK, WIED. Ann. 16, pag. 73. 1882.
[2]) JAHN, WIED. Ann. 28, pag. 498. 1846.
[3]) BUFF, Ann. Chemie u. Pharm. 90, pag. 264. 1854.
[4]) BEETZ, POGG. Ann. 92, pag. 432. 1854.
[5]) WARBURG, WIED. Ann. 21, pag. 622. 1884.
[6]) POINCARÉ Compt. rend. 110, pag. 920. 1890.
[7]) CROVA, Ann. chym. phys. (3) 68, pag. 413. 1863.
[8]) EXNER, WIED. Ann. 5, pag. 338, 1878; 6, pag. 388. 1879.
[9]) POGGENDORFF, POGG. Ann. 67, pag. 531. 1864.
[10]) CROVA, Ann. chim. phys. (3), 68, pag. 413. 1863.
[11]) LENZ, POGG. Ann. 59, pag. 200. 1843.

Darin ist A etwa $= 2\cdot70$ Volt, B ca. $= 0\cdot3$ Volt. Für $J = o$ ist $p = A - B$ gleich etwa 2·4 Volt. Von da an beginnt also erst ein messbarer Strom. Mit wachsender Stromstärke nimmt die Polarisation noch weiter zu, bis sie mit 2·70 Volt etwa ihr Maximum erreicht.

Die Polarisation ist ferner bei gleicher Stromstärke auch von der Grösse der Elektroden abhängig. Je kleiner die Oberfläche der Elektrode ist, desto grösser ist bei gleichem J die Polarisation[1]). Daraus folgt, dass die Polarisation von der Dichtigkeit des polarisirenden Stromes abhängt und mit wachsender Dichtigkeit sich einem Maximum nähert.

Ist O die Oberfläche der Elektroden, J die Stromstärke und setzt man $\frac{J}{O} = \sigma$, so folgt aus dem Crova'schen Gesetz

$$p = A - Be^{-\beta\sigma}.$$

Da nun die Dichtigkeit des Stromes σ auch proportional der Dicke der an den Elektroden abgelagerten Schicht δ ist, so folgt

$$p = A - Be^{-\gamma\delta}.$$

Die Dicke der abgelagerten Schicht hängt aber nicht nur von Stromstärke und Oberfläche, sondern auch von der Dauer des Stromdurchgangs ab. Es muss also die Polarisation auch von dieser Dauer abhängen.

Die Dicke der Schicht kann man, bei sehr kurz dauernden Strömen, bei denen Diffusion etc. keine Rolle spielen, gleich der hindurchgehenden Elektricitätsmenge q, dividirt durch die Oberfläche der Elektroden setzen. Bartoli[2]), der die bei kurz dauerndem Strom auftretende Polarisation maass, stellte seine Resultate durch die der obigen ähnliche Formel

$$p = A\left(1 - 10^{-\alpha\frac{q}{s}}\right),$$

und fand bei Platten aus Platin, Gold, Palladium, Graphit in verschiedenen Flüssigkeiten folgende Werthe:

	A in Daniells	α		A in Daniells	α
H_2SO_4 (verdünnt) .	2·00	8·33	HCl	1·30	12·90
H_2SO_4 (concentrirt)	2·50	6·64	HBr	0·942	17·10
NH_3	1·97	8·37	HI	0·578	26·46

Mit wachsender Temperatur nimmt A ab, α zu; es ist nämlich in concentrirter Schwefelsäure

$$\begin{array}{lllll} t = 5^\circ & 122^\circ & 200^\circ & 250^\circ & \\ A = 2\cdot5 & 1\cdot667 & 1\cdot111 & 1\cdot009 & D \\ \alpha = 614 & 9\cdot77 & 15\cdot10 & 15\cdot90. & \end{array}$$

Die elektromotorische Kraft der Polarisation zweier Platten eines Voltameters ist die Summe der Polarisationen der einzelnen Platten wie zuerst Lenz, dann ausführlich Beetz bewiesen haben. Die mit O beladene Platte hat gegen eine neutrale eine bestimmte Potentialdifferenz, die mit H beladene ebenso, die Summe der beiden Potentialdifferenzen ist gleich der Polarisation des Voltameters. Und zwar ist es ganz gleich, ob der mit O oder H polarisirten Platinplatte eine andere Platinplatte in verdünnter Schwefelsäure, oder eine Zinkplatte in Zinkvitriollösung, oder eine Kupferplatte in Kupfervitriollösung, oder eine Silberplatte in Silbernitratlösung gegenübersteht. Die mit O beladene Platte Pt_0 hat stets

1) Lenz, ibidem.

2) Bartoli, N. Cim. 7, pag. 234. 1880.

dieselbe Potentialdifferenz gegen eine neutrale Platinplatte, die mit H beladene Pt_H ebenfalls. Dies ist von BEETZ[1]) nach der Methode von FUCHS bewiesen worden.

Es ergaben sich z. B. für die Potentialdifferenz von Pt gegen Pt_0 folgende Werthe,

wenn die andere Platte war Zn in $ZnSO_4$, so war $Pt/Pt_0 = 1·03$
wenn die andere Platte war Cu in $CuSO_4$, so war $Pt/Pt_0 = 1·08$,

Bei anderer Stromstärke war

wenn die andere Platte war Zn in $ZnSO_4$, so war $Pt/Pt_0 = 0·98$,
wenn die andere Platte war Pt in H_2SO_4, so war $Pt/Pt_0 = 0·98$.

Ebenso war bei einem Versuch die Potentialdifferenz

$Pt/Pt_H = -0·86$, wenn die andere Platte Zn in $ZnSO_4$ war,
$= -0·86$, wenn die andere Platte Cu in $CuSO_4$ war,

oder bei anderer Stromstärke

$Pt/Pt_H = -0·85$, wenn die andere Platte Zn in $ZnSO_4$ war,
$= -0·82$, wenn die andere Platte Ag in $AgNO_3$ war.

Unter gleichen Umständen ist also die Polarisation jeder Platte für sich unabhängig von der andern Platte und die algebraische Summe der beiden Polarisationen ist die Polarisation des Voltameters.

Dies ist von BEETZ auch direkt bewiesen worden, indem er die Einzelpolarisationen und die Gesammtpolarisation nach der FUCHS'schen Methode maass.

In der folgenden Tabelle enthält die Spalte

»Elektroden« die Angabe der Platten, Drähte oder Stäbe, welche in zwei Gefässe e und e_1 eintauchten, die mit einander verbunden waren,

»Flüssigkeit« die in e und e_1 enthaltene Flüssigkeit, und zwar entweder $H_2SO_4(\frac{1}{20})$ oder $HCl(\frac{1}{10})$,

»Stromquelle« die Angabe des zersetzenden Elements,

»a« die elektromotorische Kraft desselben ($1D = 1$),

»p« giebt die Polarisationen an, welche stattgefunden haben

»e« und »e_1« die Potentialdifferenzen der beiden Platten gegen einen Zinkstab in $ZnSO_4$,

a_1 die Differenz $e - e_1$, welche gleich a sein muss.

Elektroden	Flüssigkeit	Stromquelle	a	p	e	e_1	a_1
Kohlenstäbe . . .	HCl	1 Daniell	1·00	C_{Cl}/C_H	0·44	— 8·56	1·00
" . . .	"	"	1·00	"	1·65	+ 0·16	0·99
" . . .	"	"	1·00	"	0·65	— 0·35	1·00
" . . .	"	"	1·00	"	0·35	— 0·64	0·99
" . . .	"	1 Grove	1·64	"	1·90	0·31	1·59
" . . .	H_2SO_4	1 Daniell	1·00	C_O/C_H	1·77	0·80	0·97
Platinplatte	"	"	1·00	Pt_O/Pt_H	1·99	1·00	0·99
"	"	1 Grove	1·67	"	2·16	0·52	1·64
Wollestäbe	"	1 Daniell	1·00	"	2·61	1·04	0·97
Drähte	"	"		"			
"	"	1 Grove	1·69	"	2·31	0·71	1·60
Platinplatte	"	"	1·69	"	1·29	— 0·34	1·63

Der Verlauf der Polarisation an den beiden Elektroden ist bei kleinen

[1]) BEETZ, WIED. Ann. 10, pag. 348. 1880; EXNER, 12, pag. 280. 1881; BEETZ, WIED. Ann. 12, pag. 290. 1881.

elektromotorischen Kräften ausführlich von FROMME[1]) und STREINTZ[2]) untersucht worden und zwar bei Elektroden aus Platin, Gold, Palladium. Der allgemeine Verlauf der Polarisation war bei diesen drei Metallen derselbe. Die Erscheinungen lassen sich nach FROMME dadurch erklären, dass 1) bei allen, auch den schwächsten, angewendeten elektromotorischen Kräften der Elektrolyt in H und O zerlegt wird und dass 2) die Gase in die eine Elektrode oder in beide Elektroden eindringen. Die Polarisation ist nie der polarisirenden Kraft ganz gleich, sondern um so geringer, je grösser der Gesammtwiderstand der Schliessung ist. Während einer continuirlich fortgesetzten Polarisirung nimmt die Sauerstoffpolarisation zu, die Wasserstoffpolarisation ab. Das letztere durch Okklusion der H in der Elektrode.

Das erste Auftreten von Gasbläschen wurde bei folgenden elektromotorischen Kräften — in Daniells — beobachtet.

Voltameter	Elektroden	Pt Dick = 0·02 *cm*	Au Dick = 0·01 *cm*	Pd Dick = 0·005 *cm*
luftleer . . .	Anode	2·6	> 2·1	1·4
	Kathode	2·2	1·8	> 2·1
lufthaltig . .	Anode	> 2·4	> 2·2	1·6
	Kathode	2·4	2·2	2·0

VI. Elektromotorische Kraft sehr dünner Schichten.

Ausser dem Maximum der Polarisation ist von besonderer Bedeutung die Polarisation durch sehr dünne Gasschichten. Auch sehr dünne Schichten erzeugen bereits eine merkliche Polarisation, welche aber natürlich weit unter dem Maximum liegt.

Lässt man durch eine Leydener Flasche begrenzte kleine Elektricitätsmengen durch ein Voltameter gehen, so wächst die Polarisation nahezu proportional (etwas stärker) als die zugeführten Elektricitätsmengen[3]). Ebenso kann man sehr kleine Elektricitätsmengen bei constanten Strömen anwenden, wenn man diese nur sehr kurze Zeit wirken lässt. So fand EDLUND[4]), dass bei einem Stromdurchgang von $\frac{1}{50}$ Sekunde (bei einer polarisirenden Kraft von 3 Daniell) ein Voltameter mit Platinplatten etwa $\frac{1}{4}$ seiner Maximalpolarisation erreicht. Es ergaben sich nämlich bei einem Stromdurchgang von $\frac{1}{50}$ Sekunde die Polarisationen p in Daniells von

Pt-platten in H_2SO_4 (verdünnt) $p = 0{\cdot}57\ D$,
Cu-platten in H_2SO_4 „ $p = 0{\cdot}36\ D$,
Zn-platten in H_2SO_4 „ $p = 0{\cdot}24\ D$,
Pt-platten in HNO_3 „ $p = 1{\cdot}41\ D$,
Cu-platten in HNO_3 „ $p = 0{\cdot}62\ D$,
Cu-platten in NaCl-Lösung (conc.) $p = 0{\cdot}24\ D$,
Zn-platten in NaCl-Lösung „ $p = 0{\cdot}16\ D$.

F. KOHLRAUSCH[5]) wandte zu solchen Untersuchungen Wechselströme an

1) FROMME, WIED. Ann. 21, pag. 497. 1886; 30, pag. 77, 320, 503. 1887.
2) STREINTZ, WIED. Ann. 33, pag. 472. 1888.
3) HENRICI, POGG. Ann. 46, pag. 112. 1838; BECQUEREL, Compt. rend. 22, pag. 381. 1846; BUFF, Ann. Chem. Pharm. 96, pag. 257. 1855.
4) EDLUND, POGG. Ann. 85, pag. 209. 1852.
5) F. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. 148, pag. 143. 1873.



von solch geringer Stärke, dass Gasblasen nicht sichtbar wurden. Aus den Messungen mit dem Elektrodynamometer ergab sich, dass bis zu einer Beladung eines *mm*² der Elektrode mit der $1 \cdot 10^{-12}$ *gr H* oder $8 \cdot 10^{-12}$ *gr O* die Polarisation der Beladung proportional bleibt. Durch $15 \cdot 10^{-12}$ *gr H* oder $120 \cdot 10^{-12}$ *gr O* pro Quadratmillimeter wird eine Polarisation gleich 1 Daniell hervorgebracht. Nimmt man die Dichtigkeit dieser Gasschichten als gleich der normalen Dichtigkeit an, so entsprechen die angeführten Gasmengen, die ein Daniell hervorbringen, einer Dicke von 0·0000008 *cm*. Fasst man das polarisirte Voltameter als einen Condensator auf, so ist seine Capacität (Elektricitätsmenge dividirt durch Potentialdifferenz) nach diesen Versuchen = 0·129 Mikrofarad[1]).

BLONDLOT[2]) zeigte, dass die Ladung q eines Voltameters sich in den ersten Zeiten darstellen lasse durch $q = a + bt$, worin also a die wahre Ladung zur Zeit Null wäre, während bt die Verluste angäbe. Wendet man verschiedene elektromotorische Kräfte p an, so erhält man für jede einen bestimmten Werth a, kann also die Beziehung zwischen p und a durch eine Curve darstellen. Das ist von BLONDLOT für H_2SO_4, KOH, CNO_3 geschehen. Das Verhältniss $\frac{da}{dp}$, also das Verhältniss der Zunahme der Ladung zur Zunahme der elektromotorischen Kraft nennt BLONDLOT die Capacität der betreffenden Elektrode. Dieselbe ist nicht constant, sondern abhängig von p. Die Capacität für unendlich kleine elektromotorische Kraft, also den Punkt der Curve für $\frac{da}{dp}$ bei $p = 0$ nennt er die Initialcapacität. Die Initialcapacitäten sind für gleich grosse Elektroden dieselben, ob sie nun als Anoden oder als Kathoden dienen, aber in verschiedenen Flüssigkeiten verschieden. Die Initialcapacität eines Voltameters mit zwei gleich grossen Pt-Elektroden in verdünnter Schwefelsäure ist 0·0388 Mikrofarad.

Die Polarisation von Platinplatten durch sehr geringe Mengen von Chlor und Wasserstoff ist von MACALUSO[3]) untersucht worden, doch zerfallen die Resultate in so viel Einzelheiten, dass auf die Originalabhandlung verwiesen werden muss.

VII. Einfluss verschiedener Umstände auf die Polarisation und Begleiterscheinungen der Polarisation.

1) Alles was die angelagerte Schicht der Ionen in ihrer Dichte beeinflusst, beeinflusst auch die Polarisation. Zunächst die Diffusion der Ionen in die Flüssigkeit.

2) Das Eindringen der Gase in die Elektrodenplatten. Dieses geht angenähert nach dem Gesetz der Wärmeleitung vor sich[4]). Der Wasserstoff kann sogar durch eine Platinplatte hindurchwandern und auf der entgegengesetzten Seite Polarisation hervorbringen und zwar schon in kurzer Zeit[5]).

3) Verminderung des Druckes im Voltameter hat keinen deutlichen Einfluss[6]).

4) Erschütterungen der Elektroden erzeugen Verminderung der Polarisation[7]).

---

[1]) WIEDEMANN, Elektricität II, pag. 150; PILTSCHIKOFF, Compt. rend. 108, pag. 614, 898. 1889.

[2]) BLONDLOT, Compt. rend. 89, pag. 148. 1879; Beibl. 5, pag. 532.

[3]) MACALUSO, Sächs. Ber. 1873, pag. 301.

[4]) WITOWSKI, WIED. Ann. 11, pag. 759. 1880.

[5]) v. HELMHOLTZ, POGG. Ann. 159, pag. 416. 1876.

[6]) DE LA RIVE, Compt. rend. 11, pag. 772. 1843; POGGENDORFF, POGG. Ann. 61, pag. 620. 1844; CROVA, Ann. chim. phys. (3) 68, pag. 435. 1863.

[7]) VORSSELMANN DE HEER, POGG. Ann. 49, pag. 109. 1840; v. HELMHOLTZ, WIED. Ann. 11, pag. 737. 1880.

5) Erhöhung der Temperatur erzeugt eine Verminderung der Polarisation und zwar bei beiden Elektroden[1]).

6) Durch die Ablagerung der Gase an den Grenzflächen wird die Capillarconstante nicht nur von Quecksilber gegen Elektrolyte, sondern auch von Elektrolyten gegen einander geändert[2]).

7) Die Reibung von Glas oder Papier auf elektrolytisch beladenem Platin wird geringer und zwar gleichgültig, ob das Platin mit H oder O beladen ist[3]). Dies wurde zuerst von Edison beobachtet.

8) Platinelektroden werden durch die Beladung mit den Gasen deformirt[4]).

Graetz.

Die Accumulatoren.

1) Herstellung der Accumulatoren.

Ein jedes polarisirtes Voltameter ist im Stande, dadurch, dass man seine Elektroden verbindet, einen galvanischen Strom zu liefern und zwar so lange, bis durch diesen Strom die vorher vorhandene Polarisation der Elektroden verschwunden ist. Die elektrische Energie, die zur Elektrolyse der Flüssigkeit des Voltameters verwendet wurde, ist als potentielle chemische Energie aufgespeichert an den Elektroden und wird durch Schliessung des Stromkreises wieder in elektrische Energie verwandelt. Daraus ergiebt sich nothwendig, dass die gesammte Energie, welche der Polarisationsstrom enthält, kleiner (oder höchstens gleich) sein muss der gesammten Energie, welche durch den ladenden Strom in das Voltameter gebracht wurde. Ein polarisirtes Voltameter ist daher ein Apparat, welcher eine gewisse Menge elektrische Energie in sich aufnehmen, sie in Form von potentieller chemischer Energie in sich aufgespeichert halten und sie dann zum Theil oder ganz in Form von elektrischer Energie wieder abgeben kann. Deshalb nennt man diejenigen polarisirten Voltameter, welche diese Aufspeicherung in praktischer und verwendbarer Weise gestatten, Accumulatoren. Nachdem schon früher von Ritter, Daniell und Poggendorff solche Accumulatoren oder Polarisationsbatterien, auch secundäre Elemente genannt, construirt waren, bei welchen die Polarisation durch Abscheidung von Gasen entstand, zeigte Gaston Planté[5]) in einer Reihe von Untersuchungen, die vom Jahre 1859 bis zum Jahre 1879 sich erstreckten und die er nachher in dem unten citirten Werke zusammengefasst hat, dass von allen Metallen sich das Blei am besten zur Herstellung eines solchen Accumulators eigne. Er untersuchte Elektroden aus Kupfer, Silber, Zinn, Blei, Aluminium, Eisen, Zink, Gold, Platin und

---

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. 61, pag. 619. 1844; 70, pag. 198. 1847; Robinson, Trans. Jr. Ac. 21, pag. 297. 1848; Beetz, Pogg. Ann. 79, pag. 109. 1850; Crova, l. c. W. Schmidt, Pogg. Ann. 107, pag. 561. 1859; Herwig, Wied. Ann. 11, pag. 661. 1880; Draper, Phil. Mag. (5) 25, pag. 481. 1888.

[2]) Krouchkoll, Compt. rend. 96, pag. 1725. 1883.

[3]) Koch, Wied. Ann. 8, pag. 92. 1879; Waitz, Wied. Ann. 20, pag. 285. 1883; Arons, Wied. Ann. 41, pag. 473. 1890; Koch, Wied. Ann. 42, pag. 77. 1891. Krouchkoll, Compt. rend. 95, pag. 171. 1892.

[4]) Gouy, Compt. rend. 96, pag. 1495. 1883; Volta, Riv. scient. industr. 15, pag. 284. 1883.

[5]) Gaston Planté, Recherches sur l'éléctricité, deutsche Ausgabe von Wallentin, 1886.

fand, dass die elektromotorische Kraft eines secundären Elements, bei welchem die Elektroden aus Blei und die Flüssigkeit aus Schwefelsäure besteht, eine sehr grosse, nämlich mehr als 2 Volt ist. Um daher wirksame Accumulatoren aus Blei, welche einen starken Strom zu liefern fähig wären, zu construiren, kam es zunächst darauf an, denselben geringen innern Widerstand und den Platten sehr grosse wirksame Oberfläche zu geben. Nach einigen andern Versuchen stellte PLANTÉ deshalb seine Elemente in der Weise her, dass er zwei dünne Bleiplatten nahm, diese durch zwei Kautschukstreifen von ungefähr 1 *cm* Breite und $\frac{1}{2}$ *cm* Dicke trennte, und das ganze System spiralig zusammenrollte, so dass es zwei in einander stehende spiralige Elektroden bildete. Nach dem Zusammenrollen wurden die beiden Spiralen durch Querstücke aus Guttapercha zusammengehalten. An jeder Elektrode befindet sich noch ein Bleistreifen zur Stromzuführung. Die Elektroden wurden dann in ein Glasgefäss gesetzt, welches mit verdünnter Schwefelsäure ($\frac{1}{10}$) gefüllt war. Der chemische Vorgang, der im Allgemeinen bei der Ladung eines solchen Elements vor sich geht, ist der, dass die Schwefelsäure durch den Strom an der Kathode H, an der Anode O abgiebt. Letzterer oxydirt die Bleiplatte zu Bleisuperoxyd, während erstere an der Bleiplatte sich anlagert, resp., wenn diese von der vorhergehenden Entladung oxydirt ist, sie reducirt. Schliesst man den Accumulator, so wird an der mit Bleisuperoxyd bedeckten Platte Wasserstoff reducirt und diese zu Bleioxyd verwandelt, während zugleich die andre Platte durch Oxydation des Wasserstoffs rein, resp. zu Bleioxyd wird. Nach der ersten Ladung und Entladung ist daher die Oberfläche der beiden Metalle bereits etwas verändert, sie besteht aus oxydirtem Blei, resp. reducirtem Bleisuperoxyd. Wenn man nun dieselbe Oxydation zum zweiten Mal wiederholt, so findet der Sauerstoff schon etwas aufgelockerte Schichten von Blei vor und kann tiefer in die Elektrode eindringen und daher mehr Blei in Superoxyd verwandeln, so dass das Element auch bei der Entladung einen länger dauernden Strom abgeben kann.

Diese letztere Eigenschaft der Bleiplatten, die PLANTÉ bemerkte, führte ihn dazu, seine Elemente durch eine lange dauernde Behandlung zu formiren. Ein solches Secundärelement wird lange Zeit, Monate lang, abwechselnd geladen und entladen, auch wohl in umgekehrter Richtung geladen und entladen. Bei jedem solchen Process dringt der oxydirende Sauerstoff tiefer in die Elektroden ein und es bildet sich daher bei der Reduction durch den Wasserstoff eine immer grössere Schicht schwammigen Bleis, welches nun bei jeder neuen Ladung den Sauerstoff leicht aufnimmt und sich ganz in Superoxyd verwandelt. Wenn das geschehen ist, dann tritt bei weiterer Ladung der Sauerstoff gasförmig an der Anode auf, zur Anzeige, dass die weitere Ladung nicht mehr aufgespeichert wurde.

Nach diesem Verfahren stellte PLANTÉ sehr wirksame Accumulatoren her und verwendete sie zu einer Reihe von physikalischen Versuchen, ohne dass er sie jedoch eigentlich technisch verwendete. Die lange Präparation der Elemente war der technischen Benutzung im Wege.

Diese Präparation lehrte 1880 FAURE[1]) abzukürzen und zugleich den Elementen bei gleichem Elektrodengewicht eine viel grössere Capacität zu geben, dadurch, dass er die Elektroden schon vor der Ladung mit einer Schicht von Bleisalzen oder Bleioxyden umgab, welche direkt bei der Reduktion das Blei in der schwammigen, porösen Form abscheiden liessen, wie sie zur Erzeugung einer

[1]) Das deutsche Patent ist vom 8. Febr. 1881.

grossen Aufnahmefähigkeit nothwendig ist. Am zweckmässigsten zeigte sich in dieser Beziehung das Bekleiden der Elektroden mit Mennige. Da die Mennige aber an den Elektroden nicht haftet, sondern abfällt, so befestigte FAURE sie dadurch, dass er auf jede Mennigeschicht eine Filzplatte legte und das Ganze, Bleielektroden, Mennigeschicht, Filzplatten zusammenrollte, wie es PLANTÉ gethan hat.

Ein solcher FAURE'scher Accumulator braucht in der That keine Formation. Sobald er einmal vollständig geladen ist, ist an der Anode die Mennige vollkommen in Bleisuperoxyd verwandelt, während die Kathode zu reinem Blei reducirt ist. Durch die Entladung reducirt sich die Anode zu Bleioxyd, die Anode oxydirt sich ebenfalls zu Bleioxyd, beide in solcher porösen Form, dass eine zweite Ladung wieder die ganze Schicht umwandeln kann.

Indess hatte die FAURE'sche Construction den Nachtheil, dass die Befestigung der Mennige durch die porösen Scheidewände aus Filz erstens keine genügende war, und dass zweitens die imprägnirten Filzstreifen dem Strom einen zu grossen Widerstand boten. Trotz der Befestigung fielen Brocken von Mennige oder von Blei auf den Boden des Gefässes, brachten Kurzschlüsse hervor und zerstörten dadurch in kurzem den Accumulator.

Es wurden darum gleich in der Folge (schon 1881) andre Befestigungsweisen für die wirksame Schicht erfunden und angewendet. Man machte nämlich die Elektroden nicht mehr massiv plattenförmig, sondern durchbrochen mit runden oder quadratischen Löchern oder gitterartig, so dass man die wirksame Schicht in die Löcher und Hohlräume einstreichen konnte, wodurch sie am Herabfallen verhindert wurde. Die erste derartige Construction der Elektroden rührt von VOLKMAR (1881) her und seit der Zeit sind eine grosse Reihe solcher verschiedener Elektrodenformen construirt und patentirt worden.

Nach jahrelangem Probiren sind jetzt die hauptsächlich benutzten Formen der Accumulatoren diejenigen der Electrical Power Storage Company in London, die KHOTINSKI Accumulatoren der Electricität MAATSCHAPPY in Rotterdam und die sogenannten Tudor-Accumulatoren der Accumulatorenfabrik Hagen.

Die Accumulatoren der E. P. S. C. bestehen aus Elektroden aus Blei, die quadratisch durchlocht sind. Die Löcher verengern sich von beiden Seiten aus von aussen nach der Mitte. Die positiven Platten werden mit einer Schicht gefüllt, welche aus einer knetbaren Mischung von Mennige und Schwefelsäure besteht. Die negativen Platten werden mit einer Schicht aus Bleiglätte und Mennige gefüllt. Beide Platten werden durch einen Strom besonders 48 Stunden lang formirt und nun jedes Element aus zwei negativen und einer dazwischen stehenden positiven Platte gebildet. Eine Reihe solcher Elemente werden zusammen in ein Gefäss mit verdünnter Schwefelsäure gebracht, wobei alle gleichnamigen Elektroden durch Löthung mit einander verbunden werden. Die Platten ruhen nicht auf dem Boden des Gefässes, sondern auf Glasprismen, um etwaige Kurzschlüsse durch herunterfallende Füllmasse zu vermeiden.

Die Accumulatoren DE KHOTINSKY bestehen aus Elektroden, die nebeneinander auf den Boden eines isolirenden Gefässes gelegt werden und mit Füllmasse gefüllt sind. Niedrige Scheidewände trennen die positiven von den negativen Elektroden.

Die Tudor-Accumulatoren, welche in Deutschland jetzt fast allein gebraucht werden, benutzen in der Hauptsache das PLANTÉ'sche Verfahren der Formirung und werden nur für die erste Zeit der Benützung auch mit einer FAURE'schen Schicht versehen. Bei den Tudor-Accumulatoren sind Bleiplatten

angewendet, welche mit horizontalen Nuten versehen sind. Dieselben werden nach dem PLANTÉ'schen Verfahren einige Wochen hindurch formirt, so dass sie eine $\frac{1}{2}$ *mm* dicke Schicht von Bleisuperoxyd besitzen. Für das erste Jahr wird ausserdem noch auf den Platten eine FAURE'sche Masse eingestrichen. Diese fällt allmählich heraus, aber während dieser Zeit ist durch die aufeinanderfolgenden Ladungen und Entladungen die eigentlich wirksame Schicht aut den Elektroden schon genügend stark geworden, um nun allein die Aufspeicherung weiter zu übernehmen.

Die negativen Platten sind ca. halb so stark wie die positiven. Gewöhnlich werden 6 negative und 7 positive Platten in ein Gefäss mit Schwefelsäure gebracht. Die gleichnamigen Platten sind unter einander verlöthet. Sie hängen in dem Gefäss, ohne den Boden zu berühren und sind durch Ebonitstreifen von einander getrennt.

2) Chemie der Accumulatoren.

Die einfache Ansicht, welche sich PLANTÉ von den chemischen Vorgängen in den Accumulatoren gebildet hat, reicht nicht aus, um dieselben vollständig zu erklären. Der erste hauptsächliche Vorgang ist natürlich die Zersetzung von SO_4H_2, die Bildung von H_2 und O und dadurch an der Anode die Bildung von PbO_2. Nun geht aber, wie GLADSTONE und TRIBE[1]) gezeigt haben, ein Theil des Bleisuperoxyds durch Zersetzung der Schwefelsäure in Bleisulfat, $PbSO_4$, über. Die zum Theil mit PbO_2 bedeckte Bleiplatte bildet nämlich mit der Schwefelsäure ein besonderes galvanisches Element, welches Lokalströme an der Anode erzeugt und das weisse Bleisulfat bildet. Dieses lässt sich direkt an der Anode beobachten. Das Bleisulfat wird nun durch den ladenden Strom allmählich auch wieder zersetzt und bildet mit der Flüssigkeit und der Bleiplatte wieder PbO_2 und H_2SO_4.

Bei der Entladung ist nun zunächst an der Anode der Vorgang der, dass sich aus PbO_2 durch den sich anlegenden Wasserstoff zunächst $PbO + H_2O$ bildet und dass das Bleioxyd mit der Schwefelsäure gleich darauf Bleisulfat bildet, während auch an der Kathode aus dem Bleioxyd Bleisulfat wird

$$PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O.$$

Der Entladungsstrom hört auf, wenn beide Platten mit Bleisulfat bedeckt sind.

Bei einer neuen Ladung wird an der Anode Bleisuperoxyd gebildet, während die Reduction des Bleisulfats an der Kathode langsam vor sich geht[2]).

Die verschiedenen Ansichten, die man über den chemischen Vorgang in einem Accumulator sich bilden kann, fallen nach SILV. THOMPSON unter folgende 5 Fälle.

1) PbO_2 wird durch Wasserstoff zu Pb reducirt.
2) PbO_2 wird durch SO_4H_2 zu $PbSO_4$ umgewandelt.
3) An der Kathode entsteht $PbSO_4$, an der Anode Pb.
4) An beiden Elektroden entsteht $PbSO_4$.
5) An der Kathode bildet sich zuerst PbO, dann $PbSO_4$.
   An der Anode bildet sich aus PbO_2 zuerst PbO, dann $PbSO_4$.

Eine der beiden in 4 und 5 dargestellten Vorgänge ist vermuthlich der

[1]) GLADSTONE und TRIBE, Elektrotechn. Zeitschr. 1882, pag. 332.

[2]) Weitere Untersuchungen darüber s. ARON, El. Zeitschr. 1863, pag. 58 u. 100. 1887; CANTOR, Wiener Monatshefte für Chemie 2, pag. 438. 1888; W. KOHLRAUSCH u. HEIM, Elektrot. Zeitschrift 1889, pag. 327; STRECKER, Elektrol. Zeitschr. 1891, pag. 435.

richtige, wahrscheinlich der in No. 5 angegebene, dessen Wärmewerth auch der thatsächlich beobachteten elektromotorischen Kraft der Accumulatoren entspricht.

Nach KOHLRAUSCH und HEIM sowie nach STRECKER lassen sich die Vorgänge an der Anode und Kathode bei der Ladung und Entladung durch folgende Formeln darstellen:

I. Ladung.

Anode: $PbSO_4 + O = PbO_2 + SO_3$,

Kathode: $PbSO_4 + H_2 = Pb + SO_3 + H_2O$.

II. Entladung.

Anode: 1) $PbO_2 + H_2 = PbO + H_2O$,

2) $PbO + SO_3 = PbSO_4$.

Kathode: 1) $Pb + O = PbO$,

2) $PbO + SO_3 = PbSO_4$.

Das Bleisulfat ist für die Haltbarkeit des Accumulators schädlich, weil es sich wenig löst und so ein allmähliches Zerfallen der wirksamen Schicht durch mechanische Wirkungen veranlasst.

3) Eigenschaften und Behandlung der Accumulatoren.

Wenn ein (für praktische Zwecke) entladener Accumulator offen steht, so beträgt seine Potentialdifferenz 1·9—1·95 Volt. Ladet man ihn — und zwar wird stets eine betimmte maximale Stromstärke zum Laden vorgeschrieben, welche von der Grösse der Platten abhängt, damit für die Umsetzung in Superoxyd auch genügend Zeit ist — so steigt die Spannung zuerst bald auf 2·1 Volt., wächst dann zuerst langsam, dann rascher auf 2·35—2·45 Volt. und bleibt dann constant, wobei dann weiter keine Oxydation und Reduction mehr stattfindet. Man ladet also nur so lange, bis die Spannung von 2·45 Volt. erreicht ist. Hört man mit dem Laden auf, so sinkt die Spannung, wenn das Element offen bleibt, auf 2·0 bis 2·05 Volt.

Beim Laden ändert sich das specifische Gewicht der Säure regelmässig[1]) von etwa 1·11 bis etwa 1·2.

Entladet man den Accumulator — und auch dafür wird aus demselben Grunde eine maximale Stromstärke vorgeschrieben — so beginnt die Spannung mit 1·92—1·95 Volt. und sinkt dann langsam auf 1·8—1·75 Volt. Nachher würde sie sehr rasch weiter sinken, man hört daher bei 1·8 Volt. mit der Entladung auf. Bei offenem Stehen im entladenen Zustand restaurirt sich das Element — durch Umbildung von SO_4Pb in PbO_2 — wieder bis zur Spannung von 1·9 Volt. Die normale Stromstärke wird so bemessen, dass auf 1 cm^2 beider Flächen der Anode 0·5—0·7 Ampère kommen[2]).

Der Widerstand der gebräuchlichen Accumulatoren ist wegen ihrer grossen Fläche sehr klein. Er beträgt pro Zelle gewöhnlich weniger als 0·005 Ohm.

Zum Laden von Accumulatoren nimmt man am besten Nebenschlussdynamomaschinen, da diese keine Umkehrung der Polarität erleiden, wenn selbst der Accumulatorenstrom den Maschinenstrom überwiegt. Bei Gleichstrommaschinen und Compoundmaschinen muss man den Maschinenstrom erst in einen Rheostaten schicken, seine Richtung controlliren und dann auf den Accumulator einschalten. Die Accumulatoren werden, wenn die Spannung der Maschinen ausreicht, am besten alle hinter einander geladen. Ist das nicht der

1) ARONS, l. c.

2) W. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 34, pag. 586, 1888.



Fall, so kann man sie durch geeignete Commutation in zwei Hälften oder drei Drittel u. s. w. parallel schalten und sie so laden.

Die Accumulatoren werden zum Betrieb von Glühlampen, Bogenlampen, Elektromotoren benutzt. Die Schaltung, die man dabei anwendet, ist die, dass man zwischen die beiden Hauptleitungen, die von der Maschine ausgehen, die Accumulatoren sowohl, wie die Verbrauchsapparate (Glühlampen, Bogenlampen, Elektromotoren) parallel schaltet. Der Nutzeffekt der Accumulatoren ist das Verhältniss der bei der Entladung aus dem Accumulator gelieferten Energie zu der bei der Ladung in ihn hineingegebenen Energie. Diese Energiemenge wird gemessen durch das Produkt aus Spannung, Stromstärke und Dauer der Entladung, resp. Spannung, Stromstärke und Dauer der Ladung. Ueber den Nutzeffekt sind eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht[1]). Da die Entladung nicht bis zur völligen Erschöpfung des Accumulators getrieben werden kann, so lässt sich die entsprechende Energie bei der Entladung auch nur bis zum Abfall der elektromotorischen Kraft auf 1·80 Volt. in Rechnung ziehen. Bei der Ladung tritt umgekehrt, wenn man mit der normalen Stromstärke ladet, schon bei 2·4 Volt. eine sichtbare Gasentwicklung auf, ohne dass jedoch die Ladung des Accumulators damit vollendet ist. Vielmehr steigt die Spannung noch weiter, zum Beweis, dass sich noch mehr PbO_2 bildet. Die aufsteigenden Gase sind aber nutzlos entwickelt und beeinflussen die Grösse der Ladeenergie. Um die Gasentwicklung zu vermeiden, müsste man von diesem Moment an nicht mit der normalen Stromstärke laden, sondern mit einer allmählich abnehmenden, die immer so bemessen wäre, dass kein Gas auftritt. Dies thut man nun in der Praxis gewöhnlich nicht, sondern ladet bis zum Ende mit der normalen Stromstärke. Es wird daher beim Laden praktisch mehr Energie aufgewendet, als eigentlich nothwendig ist. Unter diesen Umständen ist der Nutzeffekt der neueren Accumulatoren (TUDOR'schen Systems) ca. 75%.

In Bezug auf die weiteren technischen Einzelheiten und die technischen Anwendungen der Accumulatoren muss auf die Werke verwiesen werden:

HOPPE, Die Accumulatoren, 2. Aufl., Springer 1892.

ZACHARIAS, Die Accumulatoren, Jena 1892.

HEIN, Die Accumulatoren, Leipzig 1892.

GRAETZ.

[1]) AYRTON u. PERRY, Phil. Mag. (5) 14, pag. 41; ARONS, Elektr. Zeitschr. 1882, pag. 226. 1883; pag. 342; HALLWACHS, WIED. Ann. 22, pag. 84. 1884.

Druckfehlerverzeichniss und kleine Zusätze.

pag. 78 Zeile 25 von oben soll heissen: Nach der Capacitätsmethode mit Apparaten von J. J. THOMSON hat CASSIE. . . .

„ 116 Tabelle, Spalte 2, lies »Campher« statt »Kampfer«.

„ 133 Zeile 15 von oben lies »P_2« statt P_3.

„ 139 „ 5 „ „ „ »Elektrische Ströme« pag. 202.

„ „ „ 15 „ „ „ »Elektrische Ströme« pag. 191.

„ 141 „ 7 „ „ ist »der« zu streichen.

„ 153 ist in der rechten Ecke der Figur 87 der Buchstabe B hinzuzufügen.

„ 156 Zeile 17 von oben ist der Abstand zwischen 0·997 und KITTLER zu streichen, also zu lesen $E = 0·997$ Kittler $= 1·171$ Volt.

pag. 165 Zeile 12 von oben liess: »dar, wo z_1« statt »wz_1«.

„ 176 ist in der 3. Anmerkung hinzuzufügen: Auch in die »Ges. Werke«, Lpzg. 1892, aufgenommen.

„ 177 Zeile 13 von unten liess: »Diese vorhin nach OHM als reducirte Länge bezeichnete Grösse heisst gegenwärtig allgemein der« . . . statt »Diese Grösse heisst der«. .

„ 178 2. Anmerkung ist hinter »1825« hinzuzufügen: Ges. Werke, Lpzg. 1892.

„ 184 Zeile 17 von oben setze hinter »telegraphischen« ein Komma.

„ „ Gleichung (14) lies »α^2« statt a^2.

„ 199 Zeile 1 von oben ist im ersten Gliede innerhalb der zweiten Klammer dp statt p zu lesen.

„ 203 letzte Zeile, lies »Tribe« statt »Trieb«.

„ 209 Zeile 18 von oben ist hinzuzufügen: nur dass sie bei stärkerem Magnetismus praeciser wird.

„ 216 Zeile 21 von oben liess »beruhender Apparate« statt »beruhender Magneten«.

„ 225 Zeile 13 von oben lies »grösser« statt »kleiner«.

„ 237 Zeile 9 von unten und

„ 238 „ 3 u. 4 von oben lies Fig. 57b, 57c, 57d, statt Fig. 11b, 11c, 11d.

„ 240 Zeile 5 von unten lies »z« statt Z.

„ 271 „ 3 von unten lies »Macfarlane« statt »Mactareane«.

„ 273 „ 21 „ oben lies »$= w_0\alpha(\vartheta - \vartheta')$« statt $= w_0(\vartheta - \vartheta')$.

„ 273 ist unten hinzuzufügen: DEWAR und FLEMING haben (Phil. Mag. 5. 34, pag. 326. 1892. Physik. Rev. 2, pag. 539, 1892) die Leitungsfähigkeit von Metallen, Legirungen und Kohle bis zum Siedepunkt des Sauerstoffs im Vacuum (— 182°) verfolgt und bei allen reinen Metallen mit grosser Annäherung gefunden, dass der Widerstand bei der absoluten Temperatur Null selbst Null wird.

„ 280 Zeile 14 bis 18 von oben soll heissen:

Widerstand eines Centimeterwürfels	Neusilber	$20{\cdot}935 \cdot 10^{-6}$
„ „ „	Platinoid	$31{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$
Temperaturcoëfficient für	Neusilber	0·044 Proc.
„ „	Platinoid	0·02087 „

pag. 283 Zeile 39 von oben lies »VAN MAY« statt »vom Mai«.

„ 283 Die Anmerkungen 4 und 5 sind vertauscht.

„ 287 Zeile 7 von oben lies: »sind nach HITTORF«.

„ 308 „ 21 „ „ „ »mit 10^{-7}« statt »mit 10^7«.

„ 327 „ 6 „ unten „ »Kapitel VII« statt »Kapitel V.«

„ 330 „ 12 „ oben „ »dünnungen zwar« statt »dünnungenz war«.

„ 332 „ 28 „ „ „ »Elektricitätszufuhr« statt »Elelektricitätszufuhr«.

„ 342 „ 11 „ „ „ »Glasröhren« statt »Glasrören«.

„ 361 „ 26 „ „ Der Satz: »Aber es geht aus dieser Betrachtung hervor, dass für uns aus diesen Versuchen kein zwingender Grund zu Gunsten einer Gegenkraft im Lichtbogen entnommen werden kann« ist hinter die letzte Tabelle auf pag. 366 zu verlegen.

„ 374 „ 13 von oben liess »B« statt »A«.

„ 374 „ 14—17 von oben lies: »Wird auf einen Moment A an die Erde gelegt, dann wieder isolirt, so weicht die Elektrometernadel aus der Ruhelage, wenn durch die Maschen des Netzes Magnesiumlicht oder Bogenlicht auf A fällt«, statt »Wird auf einen Moment A auf das Potential der Erde gebracht, dann wieder isolirt und durch die Maschen des Netzes von Magnesiumlicht oder Bogenlicht getroffen, so weicht die Elektrometernadel aus der Ruhelage«.

„ 375 Zeile 3 von oben liess »5)« statt »3)«.

„ 375 „ 18 „ unten „ »$9 \cdot 10^{-11}$« »statt $9 \cdot 10$«.

„ 375 Zeile 13 u. 14 von oben. Der Satz »Die Stromstärke wächst durch Temperatursteigerung sowie mit wachsender Elementenzahl« ist zu setzen auf Zeile 18 von unten hinter $9 \cdot 10^{-11}$ AMPÈRE.

„ 376 Zeile 3 von unten lies »PULUJ« statt »PULNY«.

pag. 376 Zeile 10 von unten lies »Puluj« statt »Puluy«.
„ 377 „ 9 „ oben „ »widerlegt« statt »wiederlegt«.
„ „ „ 21 „ unten „ »Zerstreuung« statt »Zersetzung«.
„ 415 „ 11 „ oben. Nach »betrieben« ist hinzuzufügen: »Ausserdem müssen sie mit einer Vorrichtung zur Selbstausschaltung versehen sein, falls der Kohlenfaden in ihnen bricht«.
„ 449 „ 8 von oben lies »rechts gegen den Anfang« statt »links gegen den Anfang«.

Sachregister für Band III, 1. Abtheilg.

(Die Zahlen geben die Seiten an.)

Namenregister zu Band III, 1. Abtheilg.

(Die Zahlen geben die Seiten an.)

Breslau, Eduard Trewendt's Buchdruckerei (Setzerinnenschule).



